

平成 26 年度 修士論文

攪拌機を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の
育成と光学的評価

指導教員 尾崎 俊二 准教授

群馬大学 大学院 理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム

関谷 知之

目次

第 1 章 序論	4
1.1 研究背景及び目的	4
1.2 本論文構成	6
参考文献	6
第 2 章 測定原理と解析方法	7
2.1 X 線回折(XRD : X-Ray Diffraction)測定	7
2.1.1 測定原理	7
2.1.2 ディフラクトメーター法	8
2.2 光吸収測定	9
2.2.1 測定原理	9
2.2.2 実験系	13
2.3 フォトルミネッセンス(PL : Photoluminescence)測定	14
2.3.1 測定原理	14
2.3.2 実験系	18
2.4 サーモリフレクタンス(TR : Thermoreflectance)測定	19
2.4.1 変調分光法	19
2.4.2 温度変調	19
2.4.3 理論式	19
2.4.4 試料のセッティング	20
2.4.5 実験装置及び構成	21
2.5 標準臨界点(SCP : Standard Critical Point)モデル解析	23
参考文献	24
第 3 章 試料作製	25
3.1 結晶成長	25
3.1.1 結晶成長法	25
3.1.2 試料の攪拌	26
3.1.3 垂直ブリッジマン法による結晶成長	27
3.2 作製手順	28
3.2.1 石英管、試料の処理及び石英アンブル作製手順	28
3.2.2 カーボンコート処理	28
3.2.3 結晶成長までの手順	29

3.3 試料の表面処理	31
3.3.1 表面状態と光学測定	31
3.3.2 試料表面の鏡面研磨	31
3.3.3 エッチング	32
3.3.4 ケモメカニカルポリッシュ	32
参考文献	32
第4章 実験結果・解析と考察	33
4.1 XRD 測定結果	33
4.1.1 攪拌後の測定結果と考察	33
4.1.2 結晶成長後の測定結果と考察	34
4.2 光吸収測定	35
4.2.1 光吸収測定結果と考察	35
4.2.2 温度変化による光吸収測定結果と Pässler の式によるフィッティング	36
4.3 フォトルミネッセンス(PL : Photoluminescence)測定	37
4.3.1 PL 測定結果と考察	37
4.3.2 温度変化による PL 測定結果と考察	38
4.4 サーモリフレクタンス(TR : Thermoreflectance)測定	41
4.4.1 TR 測定結果と考察	41
4.4.2 バンド図と TR 測定結果の比較	42
4.4.3 温度変化による TR 測定結果と考察	43
参考文献	48
第5章 結論	49
謝辞	50

第1章 序論

1.1 研究背景及び目的

先の原子力発電所の事故を契機に、より環境にやさしく再生可能なエネルギー源として、太陽電池が特に注目を集めている。太陽電池の材料としては、シリコン(Si)が広く使用されているが、Siは禁制帯幅(E_g)が ~ 1.1 eVと小さく、かつ間接遷移型半導体であるため、太陽光を効率よく吸収するためには光吸収係数が小さいという根本的な問題が存在する。この問題を解決するために近年注目を集めているのが、カルコパイライト構造のI-III-VI₂族であるCuInSe₂(CISE)系半導体である。CISE系半導体の特徴は、

- ①. 高い変換効率
- ②. 光劣化がなく長期信頼性に優れる
- ③. 優れた耐放射線特性
- ④. 常温・常圧下で安定し、水や酸に溶けにくい化合物
- ⑤. Siのように超高純度の必要はない

などが挙げられる。⁽¹⁾ このような理由から、CISE系半導体は近年盛んに研究が行われており、CISE系半導体を使用した太陽電池モジュールは近年製品化に至っている。しかしながら、CISE系半導体では、高価な希少金属(レアメタル)であるインジウム(In)が必要となり、これが太陽電池モジュールの低コスト化を大きく阻み、普及を妨げている。また、Inは中国などの一部の国でしか産出されないなど、安定したIn資源の確保という面でも大きな問題を抱えている。⁽²⁾

そこで本研究では、CISE系半導体に替わるレアメタルのInを使用しない新規太陽電池半導体材料の創製を目的とする。本研究では、III族元素のInをII族元素の亜鉛(Zn)とIV族元素のスズ(Sn)で置換したCu₂ZnSnSe₄(CZTSe)化合物半導体に着目し、研究を行った。

CZTSe化合物半導体の結晶構造は、CISE系半導体のカルコパイライト構造(Fig. 1.2(a))と極めてよく似たケステライト構造(Fig. 1.2(b))とスタンナイト構造(Fig. 1.2(c))であると考えられる。⁽³⁾ また、エネルギー変換効率の限界は、原理的にその材料の E_g で決まるものであり、CZTSe化合物半導体の E_g は ~ 1.4 eVと予想されている。これは、太陽電池材料として理想的とされる $E_g(1.4\sim 1.5$ eV)と合致している。⁽⁴⁾

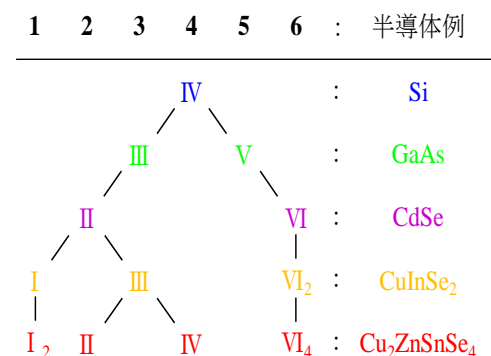


Fig. 1.1 アダマンティン系列

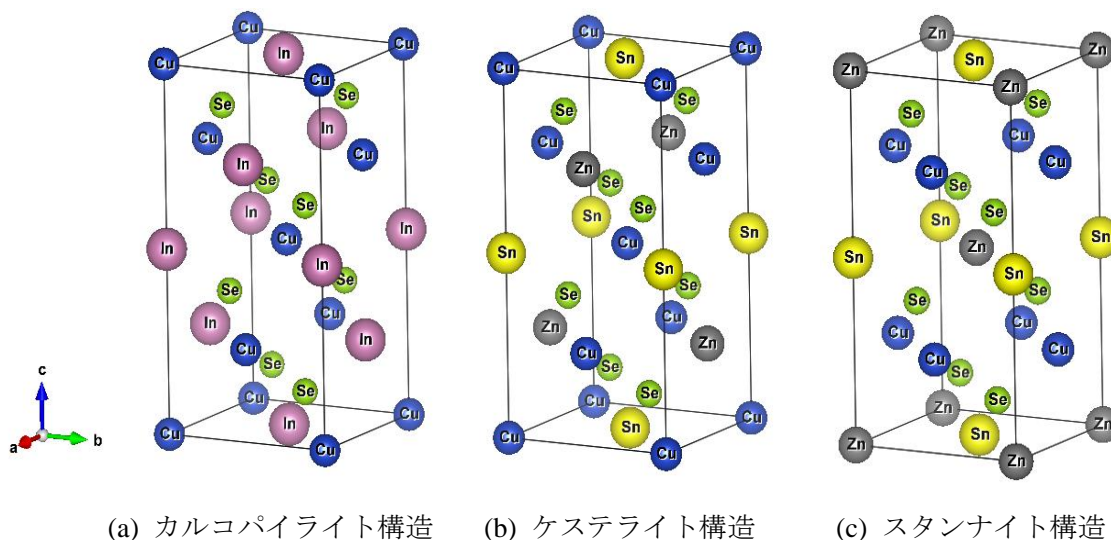


Fig. 1.2 CuInSe_2 及び $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 半導体結晶構造^{(1), (5)}

Atom	Site	x	y	z
Cu(1)	2a	0	0	0
Cu(2)	2c	0	0.500	0.250
Zn	2d	0	0.500	0.750
Sn	2b	0	0	0.500
Se	8g	0.251	0.240	0.128

結晶構造：ケステライト構造

空間群： $I-4$

格子定数： $a=5.693 \text{ \AA}$

$c=11.342 \text{ \AA}$

Atom	Site	x	y	z
Cu	2d	0	0.500	0.250
Zn	2a	0	0	0
Sn	2b	0	0	0.500
Se	8i	0.245	0.245	0.129

結晶構造：スタンナイト構造

空間群： $I-42m$

格子定数： $a=5.697 \text{ \AA}$

$c=11.330 \text{ \AA}$

Table 1.1 ケステライト型及びスタンナイト型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 半導体結晶構造データ⁽¹⁾

しかしながら、**CZTSe** 化合物半導体に関する正確な E_g 、光吸収係数(α)、エネルギーバンド構造などの多くの基礎的かつ重要な物性が分かっていない。そこで、**CZTSe** 化合物半導体の基礎物性を解明すべく、

1. **CZTSe** 化合物半導体バルク単結晶の作製
2. 光学測定による評価・解析

により、基礎物性を明らかにすることを本研究の目的とする。

1.2 本論文構成

本論文は、全 5 章で構成される。

第 1 章では、研究背景及び目的について述べる。

第 2 章では、測定に用いた装置、測定原理及び解析方法について述べる。

第 3 章では、結晶成長、試料の作製方法、試料の表面処理の方法について述べる。

第 4 章では、各実験の結果・解析と考察について述べる。

第 5 章では、結論について述べる。

参考文献

- (1) 中村 哲士：博士論文 ‘第一原理計算による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系太陽電池材料に関する研究’，龍谷大学大学院 (2013).
- (2) 尾崎 俊二，公益財団法人 カシオ科学振興財団 研究助成申請書 (2011).
- (3) S. Chen and X. G. Gong, Phys. Rev. B **79**, 165211 (2009).
- (4) X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu, and L. D. Chen, Appl. Phys. Lett. **94**, 122103 (2009).
- (5) 南波 徹：修士論文 ‘ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 半導体結晶の育成と光学特性及びバンド構造の評価’，群馬大学大学院 (2012).

第 2 章 測定原理と解析方法

2.1 X 線回折(XRD : X-Ray Diffraction)測定

2.1.1 測定原理

結晶では、原子または原子の集団が周期的に配列し、空間格子を造っている。その間隔は、通常数 Å である。それと波長が同程度、あるいはそれ以下の X 線が入射すると、結晶格子が回折格子の役割をして、X 線は特定の方に散乱される。この現象を回折と言う。

X 線回折(XRD)測定では、結晶からの回折曲線、すなわち、回折 X 線強度の角度依存量が基本的な測定量となる。回折曲線には、回折角度、半値幅、回折強度を通して各々に結晶の情報が入っている。回折角は格子面間隔(格子定数)や面方位、半値幅は格子面の配列の完全性(結晶の乱れなど)、回折強度は原子の種類や結晶の厚さを反映している。

結晶は、原子の並んだ面が一定の間隔で重なっており、その間隔(格子面間隔) d の格子面に波長 λ の X 線が入射した場合を考える。Fig. 2.1 にブラッグ面による X 線の反射を示す。

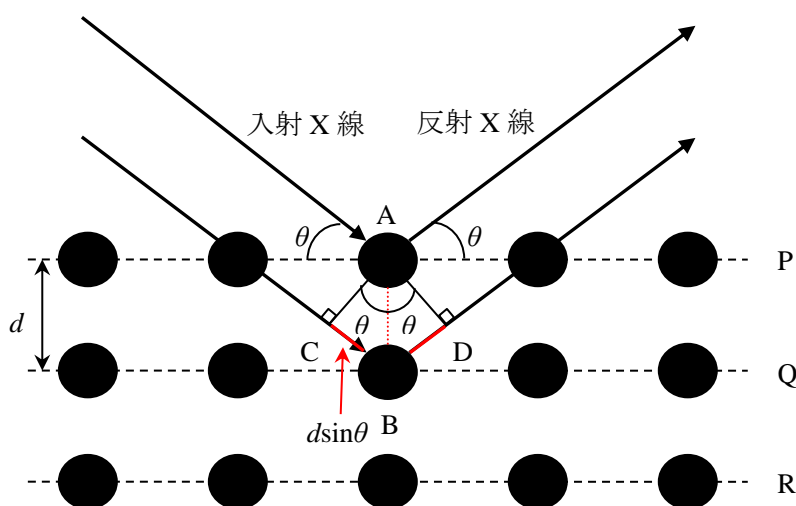


Fig. 2.1 ブラッグ面による X 線の反射

Fig. 2.1 に示すように、X 線は入射角 θ で格子面 P に入射し、点 A で反射する。この反射強度は弱い、格子面 Q に入射した X 線が点 B で同一反射角度で反射されれば、反射 X 線は互いに強め合うことになる。つまり、各反射の位相がそろふことになる。ここで、図中の点 A から格子面 Q に入射 X 線への垂線との交点を C、反射 X 線への垂線との交点を D とする。この時、反射 X 線が強め合う条件は、光路差 $CB+BD$ が波長の整数倍になっている時である。すなわち、回折条件は

$$d \sin \theta = n\lambda \quad n = (1, 2, 3, \dots) \quad (2-1)$$

となる。この式が満足する条件をブラッグ(Bragg)の回折条件といい、回折が起きる角度 θ をブラッグ角、 n を反射の次数という。(1)、(2)

2.1.2 ディフракトメーター法

回折現象の研究には、試料の状態(単結晶、多結晶あるいは非晶質)や使用する X 線の性質などによる各種実験法が工夫されている。記録法で分ければ、写真法と計数管法がある。

本研究では、結晶の格子面指数や面間隔を求めることが出来る計数管法の X 線回折計(ディフракトメーター)法を用いた。ディフракトメーターは、写真法に比べて回折角を正確に測定できる測定器(ゴニオメーター)、スリット系、計数管とその計数回路、記録計などから構成される。Fig. 2.2 にディフракトメーターの光学系を示す。

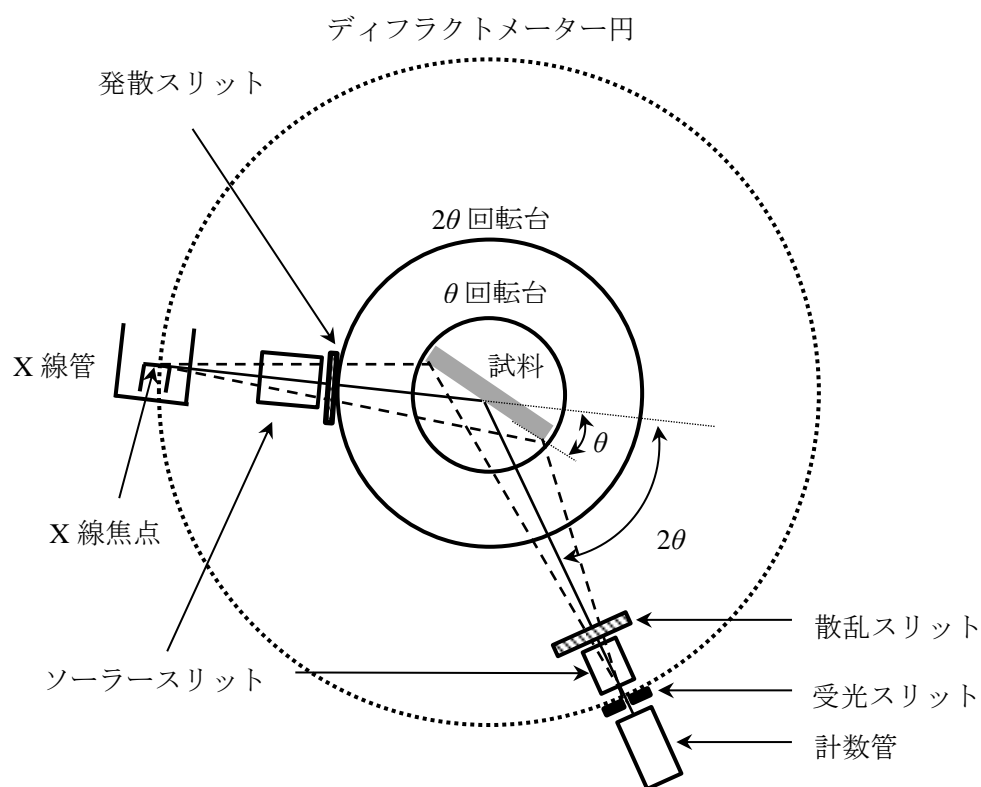


Fig. 2.2 ディフракトメーターの光学系

ディフракトメーターの原理について説明すると、粉末状や多結晶の時には結晶粒はあらゆる方向を向いているため、特定の格子面に対して回折条件を満たしている結晶粒が多数ある。面間隔 d の格子面について考えると、入射角と反射角のなす角 θ がブラッグの回折条件を満たしているならば、回折線は入射線方向を中心軸として、反射角 2θ の円錐にそって出てくる。異なった面間隔の格子面に対しては、各々別の円錐が出来る。そこで、入射 X 線に対して 2θ の方向に計数管をおき、試料と計数管を 1 : 2 の速度比で θ - 2θ 回転すると回折図形が得られる。(3)

2.2 光吸収測定

2.2.1 測定原理

ある特定の波長(エネルギー)の光に対して、半導体がどのような光吸収係数(absorption coefficient)あるいは反射率(reflectivity)を持つかを測定することは、その半導体を用いた光学系の設計などに基本的データを提供する。一方、光の吸収スペクトルや反射スペクトルには、半導体のエネルギー帯構造が強く反映されており、その測定により、エネルギー帯に対する多くの基礎情報を得ることが出来る。新しい半導体材料が製作された場合、最初に XRD 測定などの結晶構造解析を行うとともに、光吸収スペクトルの解析を進め、その大まかなエネルギー構造を知ることが重要である。この意味で吸収スペクトル及び反射スペクトルの測定とその解析は光学特性評価の中で、最も基本的な技術である。⁽⁴⁾

半導体の光吸収の機構には様々な場合があるが、主な光吸収は価電子帯から伝導帯へ電子を励起するときの基礎吸収である。基礎吸収には、それが起こり始める限界光子エネルギー・限界光波長があるが、この値を測定することにより基礎吸収端エネルギーなどを求めることが出来る。⁽⁵⁾

光が媒質中を進行したとき、光のエネルギーが吸収されて光の強さが減少していく割合を吸収係数という。物質中のある点における光の強度を I_0 とし、その点から光の距離を x だけ進行した後の光強度を $I(x)$ とすると

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2-2)$$

と書ける。この係数 α が吸収係数であり、通常 cm^{-1} という単位で表す。吸収係数は、物性研究の場合、光の波長(エネルギー)の関数として測定され、この吸収係数の波長(エネルギー)依存性を吸収スペクトルと呼ぶ。吸収スペクトルを表すのに吸収係数 α の代わりに、光学密度(optical density)を用いることがあるが、これは、

$$O.D. = -\log I / I_0 = 0.432\alpha x \quad (2-3)$$

と定義される量であり、光の進む距離 x 、すなわち試料の厚さに比例する。

光が真空中から物質に入射する場合、光の一部は物質中に侵入するが、残りは物質表面で反射される。反射率 R は、入射光強度 I_i と反射光強度 I_r を用いて単純に

$$R = I_r / I_i \quad (2-4)$$

と定義される。

光(電磁波)は、物質の内部、外部を問わず電磁波の Maxwell 方程式により記述される。電場、磁場、電流などの観測にかかる巨視的物理量と固体の微視的(原子的)性質の橋渡しをするのが誘電率と伝導率である。半導体の光学特性の把握には、これらの量と吸収係数、反射率との関連を理解することが重要となる。

磁氣的効果を扱わないとすると、Maxwell 方程式は、

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\partial\mathbf{B} / \partial t \quad (2-5)$$

$$\text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{J} + \partial\mathbf{D} / \partial t \quad (2-6)$$

$$\text{div}\mathbf{B} = 0 \quad (2-7)$$

$$\text{div}\mathbf{D} = \rho_e \quad (2-8)$$

で与えられる。ここで、 \mathbf{E} は電場、 \mathbf{D} は電束密度、 \mathbf{H} は磁場、 \mathbf{B} は磁束密度であり、 ρ_e は電荷密度、 \mathbf{J} は電流密度を表す。また、オームの法則を仮定すると、

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \quad (2-9)$$

が成立する。ここで、 σ は電気伝導度である。式(2-5)-(2-8)から \mathbf{E} に関する波動方程式は、

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\chi_e}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \quad (2-10)$$

が導かれる。ここで、 χ_e は物質の比誘電率、 μ_0 は真空の誘磁率である。また c は、

$$c = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \quad (2-11)$$

であり、真空中の光速に等しい。ここで、 ε_0 は真空の誘電率である。吸収係数、反射率に対するエネルギー分散を求めるために波動ベクトル \mathbf{k} 、振動数 ω を持つ電界ベクトル波 \mathbf{E} を考えると、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2-12)$$

となり、これを波動方程式(2-10)に代入すると、

$$|k(\omega)| = \frac{\omega}{c} \left(\chi_\varepsilon + \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-13)$$

が得られ、ここで複素屈折率 N を

$$N = \left(\chi_\varepsilon + \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-14)$$

により導出する。この量こそが、吸収、反射を考える際に極めて重要な物理量であり、巨視的な測定により観測される光学的性質は、複素屈折率 N を使ってすべて表される。

$$\chi \equiv N^2 = \chi_e + i\sigma/\varepsilon_0\omega \quad (2-15)$$

この χ は、一般化された比誘電率というべきものであって、電流の流れを無視し得るような場合には、

$$\sigma = 0 \quad (2-16)$$

すなわち、

$$\chi = \chi_e \quad (2-17)$$

となる。

複素誘電率を実数部 n と虚数部 k に分け、 z 方向に伝播する波を考え

$$N = n + ik \quad (2-18)$$

とおくと、式(2-12)は、

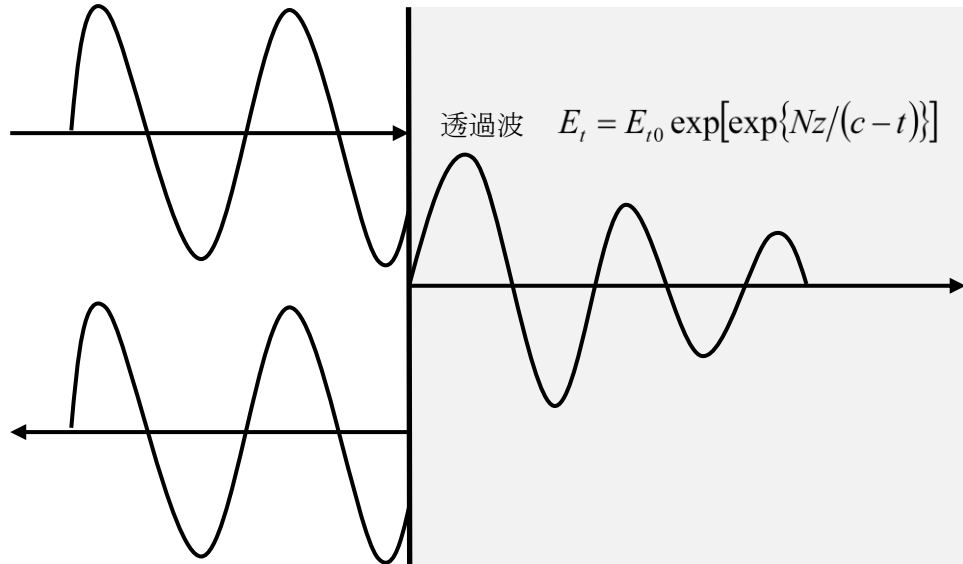
$$E = E_0 \exp \left[i\omega \left(\frac{nz}{c} - t \right) \right] \cdot \exp \left(-\frac{k\omega z}{c} \right) \quad (2-19)$$

と書くことが出来る。これと式(2-2)の比較から、

$$\alpha = 2k\omega/c \quad (2-20)$$

と吸収係数 k を用いて表すことが出来る。 n を屈折率、 k を消衰係数と呼ぶ。吸収係数 α を用いる代わりに、消衰係数 k を用いる場合もある。

入射波 $E_i = E_{i0} \exp[i\omega\{z/(c-t)\}]$



反射波 $E_r = E_{r0} \exp[-i\omega\{z/(c+t)\}] \quad z=0$

Fig. 2.3 垂直入射に対する反射と透過

一方、反射率 R も n と k を用いて表すことが出来る。Fig. 2.3 のように、 z 方向に進む波 E_i が $z=0$ に表面を持ち、 $z>0$ に存在する物質に入射したとすると、透過波 E_t と反射波 E_r の $z=0$ における境界条件

$$E_t = E_i + E_r \quad (2-21)$$

$$\frac{dE_t}{dz} = \frac{dE_i}{dz} + \frac{dE_r}{dz} \quad (2-22)$$

より、

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{1-N}{1+N} = \frac{n-1+ik}{n+1+ik} \quad (2-22)$$

を得ることが出来る。光強度、電場振幅の二乗であるから、反射率 R は、

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2-23)$$

と複素屈折率を用いて書くことが出来る。

吸収係数、反射率及びこれらのスペクトルを測定するには、多くの方法がある。半導体の吸収係数を求める最も一般的測定方法は、薄膜または非常に薄くした材料を透過する光の強さ、表面で反射する光の強さを直接測定する方法である。吸収係数 α 、厚さ d を持つ平板結晶に光が垂直入射した場合の透過率 T_m 、反射率 R_m は干渉を無視して、

$$T_m = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2-24)$$

$$R_m = R[1 + T_m \exp(-\alpha d)] \quad (2-25)$$

で与えられる。ここで、 R は式(2-23)で与えられる半無限の厚さを有する試料の反射率である。

測定した透過率 T_m 、反射率 R_m から吸収係数を求めるには、式(2-24)、(2-25)を用いて計算式で逆算する方法がとられているが、 R が反射率測定などにより求められている場合には、式(2-24)より解析的に容易に求めることが出来る⁽⁴⁾。

価電子帯の最大と伝導帯の最小の間の基礎吸収端の強度は、価電子帯の最大及び伝導帯の最小がブリルアンゾーンの同じ点で生じるかどうかにより、同じ波数ベクトルのバンド間遷移は直接遷移と名付けられており、基礎吸収端が直接遷移であるものは直接吸収端を持つと言われる。そうでない場合は、吸収端は間接遷移と言われる。

2.2.2 実験系

Fig. 2.4 に光吸収測定の実験系、Table 2.1 に測定条件を示す。

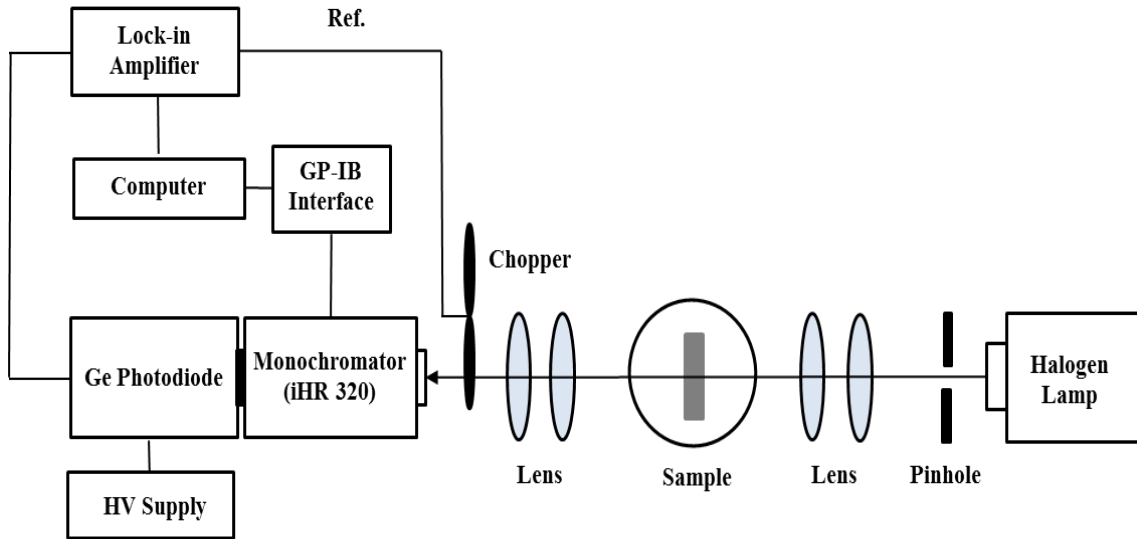


Fig. 2.4 光吸収測定の実験系

光源	ハロゲンランプ
分光器	iHR320(HORIBA)
受光器	Ge フォトダイオード
測定温度	10~300 K
HV	± 15 V

Table 2.1 光吸収測定条件

光源は、ハロゲンランプを用いた。光源は、穴あきスリット(直径：~10 mm)を通りレンズにより試料表面に集光し、試料を透過した光は他のレンズで集光され、分光器(iHR320)に入射し、受光器(Ge フォトダイオード)で検出される。試料は、クライオスタット内に配置し、測定温度を 10~300 K まで 10 K 刻みで変化させた。

2.3 フォトルミネッセンス(PL : Photoluminescence)測定

2.3.1 測定原理⁽⁴⁾

ルミネッセンスとは、外部から光、熱、紫外線などのエネルギーを吸収した物質がその逆過程として放出される放射、エネルギーを光放出の形で行う現象である。その過程は、「系の励起による非平衡状態の実現→準安定状態へのエネルギーの移動→光の放出」という3つの過程に分けて考えることが出来る。励起方法により、いくつかのルミネッセンスに分類されるが、フォトルミネッセンス(PL : Photoluminescence)法は光により励起を行うものをいう。

PL 法は、比較的広い禁制帯幅を持つ半導体の研究において、威力を発揮してきた。現在、バンド構造、発光センサーなどに関する物性研究の手段としてだけでなく、結晶成長、デバイスプロセスにおける手軽な評価手段として広く利用されるようになってきている。

PL 法は、原理的には電極などを必要としない非破壊評価方法である。また、光吸収測定のように試料の厚さにこだわらず、励起光波長や試料の吸収係数によるものが通常 $1\ \mu\text{m}$ 程度の厚さがあれば測定可能である。試料の厚さにおいても、励起光のスポットの大きさがあれば良い。このように、試料に対して融通性が大きいことはこの測定法の大きな長所となっている。

PL 法は、浅い順位を作る不純物に対しては非常に高感度である。 $10^{11}\ \text{cm}^{-3}$ 程度の微量分析は、多くの不純物で可能であり、エネルギー分析も $0.1\ \text{meV}$ 程度の分解能で行うことは容易である。しかしながら、深い順位を作る不純物及び欠陥に対しては、それらが非発光センサーとなる場合が多いことや発光波長が $2\ \mu\text{m}$ 以上の赤外領域になるため高感度に検知出来ないといった理由から PL 法は有効に用いられない。また、光吸収測定のようにスペクトル強度から不純物濃度を直接算出することは特殊な例を除いて出来ない。

PL 法は、半導体の評価の極めて有力な手段であり、今後も発達する半導体技術の研究開発に必要であるため、さらに重要性を増していくと考えられる。しかし、どの評価方法も万能であることはありえないので、その限界を正しく把握することが重要である。

下記に代表的な PL 法についていくつか述べる。

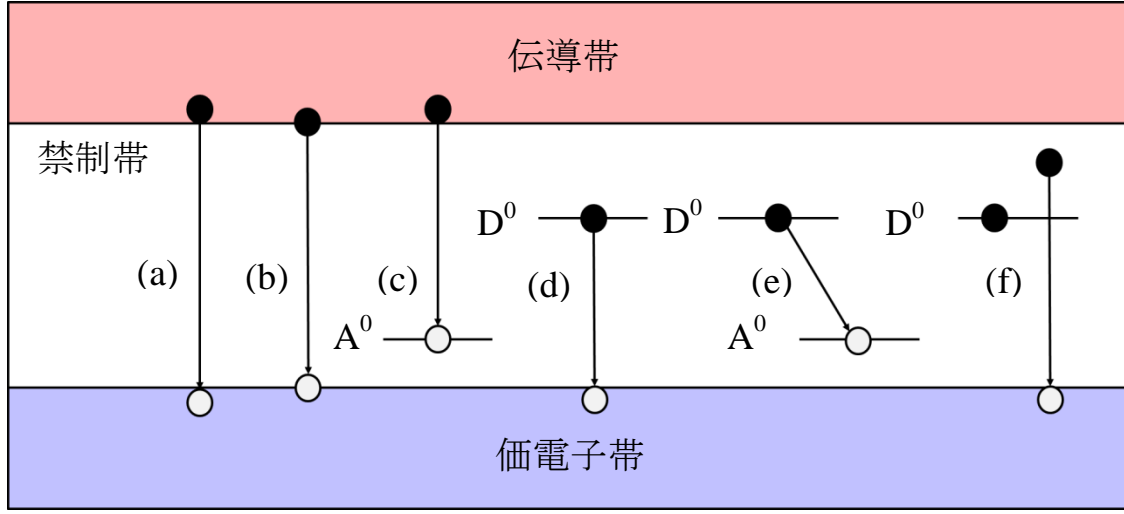


Fig. 2.5 (a) BB、(b) FE 発光、(c) FB 発光、(d) BF 発光、(e) DAP 発光、(f) BE 発光⁽⁶⁾

- 電子-正孔直接再結合(BB : Band to Band)

伝導帯の電子と価電子帯の正孔の直接再結合による PL スペクトルは、光吸収係数 α を用いて、

$$I \propto \frac{\alpha \tilde{n} u^2}{e^u - 1} \cdot \frac{np}{n_i^2} \quad (2-26)$$

$$u = \hbar\omega/kT \quad (2-27)$$

と表される。ここで、 \tilde{n} は屈折率、 n は電子、 p は正孔、 n_i は真性キャリア密度である。

- 自由励起子(FE : Free Exciton)発光⁽⁷⁾

伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン力により結合し、自由励起子となった状態での再結合過程であり、電子-正孔直接再結合の発光エネルギーよりも励起子形成エネルギー分だけ小さく、電子、正孔、励起子が運動エネルギーを持つので、それらを反映して発光帯形状 $I(h\nu)$ は高エネルギー側に裾を引く Maxwell-Boltzmann 分布である

$$I(h\nu) = (h\nu - E_0)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ - \left(h\nu - \frac{E_0}{kT} \right) \right\} \quad (2-28)$$

の式によって与えられる。 E_0 は運動エネルギーが 0 の場合の発光遷移エネルギーである。この発光はバンド端発光と呼ばれ、結晶固有の発光であり、結晶のライフタイムを反映しているので、その解析からライフタイムに影響を与えている結晶中の非発光センターや表面状態などを評価できる。

- 伝導帯-アクセプタ遷移(FB : Free to Bound)発光及びドナー-価電子帯遷移(BF : Bound to Free)発光

直接遷移型半導体では、伝導帯の電子と浅いエネルギー帯を持つアクセプタの正孔との再結合発光が低温で観測される。温度が上昇するにつれて、伝導帯-アクセプタ発光が相対的にその強度を増す。これは低温では、電子はほとんどドナー準位に落ち込んでいるが温度上昇とともに伝導帯に電子が熱励起され、伝導帯電子が増加するためである。伝導帯電子とアクセプタ正孔の再結合の遷移確率は、放射線状のバンド構造を仮定すると、

$$W_{BA}(\hbar\omega) = A \left(\frac{\hbar\omega - E_g - E_a}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{\hbar\omega - E_g - E_a}{kT} \right) \quad (2-29)$$

で表される。ここで、 E_a はアクセプタ活性化エネルギー、 E_g は禁制帯幅である。

- ドナー-アクセプタ対(DAP : Donor acceptor pair)発光

半導体のルミネッセンス過程を考える際、ドナー-アクセプタ対発光の概念は重要である。空間的に距離 r だけ離れたドナーとアクセプタを考えると、ドナーに電子、アクセプタに正孔がある励起状態から、これらの電子と正孔が再結合し基底状態に移る際に放出する光のエネルギーは、

$$\hbar\omega = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{\epsilon_s r} - \frac{e^2 b}{\epsilon_s r^6} \quad (2-30)$$

で与えられる。ここで、 E_d はドナー活性化エネルギー、 ϵ_s は静的誘電率、 b は定数である。右辺第3項は基底状態の正に帯電したイオン化ドナーと負に帯電したイオン化アクセプタ間のクーロンポテンシャルを表し、第4項は励起状態の中性ドナー、アクセプタの双極子間相互作用(ファンデルワールス相互作用)を表す。ドナーとアクセプタの結晶格子の中で占める位置が決まっているとすると、 r は連続した値を取り得ず、格子定数に関連したとびとびの値を取るようになるから放出される光のエネルギーも不連続となり、スペクトルは多くの輝線から構成される。

ドナー-アクセプタ対発光(ブロードバンド)の特徴を以下にまとめる。

- ①. 励起光強度を増すと高エネルギー側へスペクトルが移動する。距離 r の大きいペアは遷移確率が小さく、励起光強度を上げて電子、正孔濃度を増しても遷移頻度は増えず飽和する。これに対して、 r の小さいペアは電子、構成濃度の増加とともに遷移頻度を上げる。この結果、高エネルギー側の発光が相対的にその強度を上げることが示される。

ドナー-アクセプタ対発光はこのような事情のため、その積分強度は励起光強度の増加に比例して増加せず、飽和傾向を示す。これとは反対に伝導帯-価電子帯遷移、伝導帯-アクセプタ遷移による発光は、励起光強度の増加にほぼ比例してその強度を増す。

- ②. 温度上昇により、浅い準位からの電子、正孔のバンドへの熱励起が生じ、発光強度が下がる。温度の上昇とともに、伝導帯-アクセプタ発光はドナー電子の伝導帯への熱励起により上昇し、逆にペア発光強度は減少する。
- ③. 濃度の増加とともに発光バンドは高エネルギー側に移動する。ペアを形成する不純物濃度が増すと平均ペア間距離 r が減少するため、バンド高エネルギー側へ動く。大雑把に、この時のピークエネルギーは、

$$\hbar\omega = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2(\pi N_b)^{\frac{1}{3}}}{\epsilon_s} \quad (2-31)$$

で与えられる。ここで、 N_b はドナーないしアクセプタ濃度で、濃度の高い方の値を取る。

- 束縛励起子(BE : Bound Exciton)発光

比較的高純度な半導体の PL 法を低温で測定すると、半値幅が kT 以下の鋭いスペクトル線が何本か観測される。これらは、束縛励起子が消滅する際の発光であることが多い。そして、この励起子によるスペクトルにゼーマン効果などを用いて解析することにより、励起子を捕らえている不純物、欠陥などの情報を得ることが出来る。

- 等電子捕獲中心

結晶を構成する原子が周期律表の同じ族に属する原子と置き換えられた場合、置換原子は母体原子と価電子が同じになるので、ドナーやアクセプタにならない。しかし、置換原子の電気陰性度や共有結合ボンドの長さが母体原子と大きく異なる場合には、電子や正孔に対して束縛状態が形成されることがある。例えば、GaP 内に N 原子をドーピングすると、電気陰性度の大きい N 原子は、電子を引き付け負に帯電する。このように、不純物センターを等電子捕獲中心という。等電子捕獲中心は、II-IV族、III-V族半導体の多種存在し、PL スペクトル、光吸収スペクトルの詳細な観察が行われている。

2.3.2 実験系

Fig. 2.6 に PL 測定の実験系、Table 2.2 に測定条件を示す。

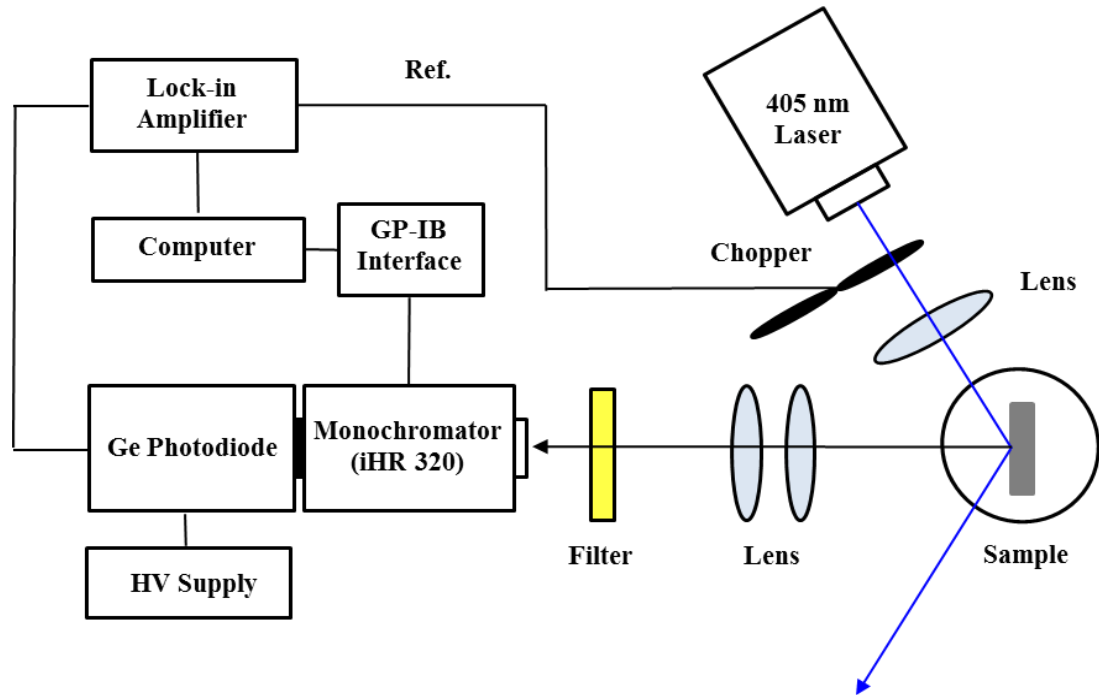


Fig. 2.6 PL 測定の実験系

光源	半導体レーザー(iBEAM-SMART-405-S) Wavelength : 405 nm output : 78.8 mW
分光器	iHR320(HORIBA)
受光器	Ge フォトダイオード
測定温度	10~300 K
HV	±15 V

Table 2.2 PL 測定条件

光源は、半導体レーザー(Wavelength : 405 nm)を用いた。光源は、レンズにより試料表面に集光させ、それにより励起した光を他のレンズで集光し、分光器(iHR320)に入射し、受光器(Ge フォトダイオード)で検出される。また、光源は検知されないようにフィルターを用いた。試料は、クライオスタット内に配置し、測定温度を 10~300 K まで 10 K 刻みで変化させた。

2.4 サーモリフレクタンス(TR : Thermoreflectance)測定

2.4.1 変調分光法^{(8), (9)}

変調分光法は、分光測定の測定条件に周期的な変調を与え、物質の光応答の中から変調に同期して変化する成分を抽出する測定方法である。測定方法としては、測定光の波長や偏光状態などの測定系のパラメータを変化させる内部変調法と電場、磁場、応力などの摂動を試料に加えたり、温度を変化させたりして、物質の状態を変化させる外部変調法がある。一般的に固体の光スペクトルは、原子や分子のスペクトルと比較すると構造の幅が広く、多数の遷移が重なっているため、情報量に乏しい。変調分光法は、通常のスペクトルでは見分けられないような遷移でも明確に見えるように強調することが出来る方法であり、固体においても原子や分子のような精密な分光を可能にする有力な実験手段である。

2.4.2 温度変調⁽¹⁰⁾

温度変化は、スペクトルに主に 2 つの効果を与える。1 つは、熱膨張に伴う格子定数の変化による遷移エネルギー E_0 (金属の場合は、プラズマ周波数)のシフト、もう 1 つは、フォノンの占有数の変化による E_0 と準位の幅の変化である。したがって、温度変調スペクトルは、一般にこれらのパラメータによる一次微分の形になる。通常では、 E_0 のシフトの効果の方が大きい。さらに、半導体では、電子密度の変化による電子の有効質量の変化やフォノンに助けられた間接遷移の振動子強度の変化なども起きる。温度変調では、スペクトルはそれほど狭くはならないが、物質を選ばず、金属にも有効であり、適用範囲が広い。

2.4.3 理論式⁽¹¹⁾

光の垂直入射に対する試料からの直接の反射率 R は、複素屈折率($N=n+ik$)より

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2-32)$$

となる。この時の n 、 k は各々光学測定により求まり、複素誘電率($\epsilon=\epsilon_1+i\epsilon_2$)を用いると

$$n = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-33)$$

$$k = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-34)$$

と表すことが出来る。

サーモリフレクタンス(TR)測定やエレクトロリフレクタンス(ER : Electoreflectance)測定

のような変調分光法で直接測定される量は、反射率 R の変化成分 $\Delta R/R$ という量である。これは、外場摂動が加えられることによる複素誘電率の変化分 $\Delta\epsilon_1$ 、 $\Delta\epsilon_2$ により

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha\Delta\epsilon_1 + \beta\Delta\epsilon_2 \quad (2-35)$$

という関係で結ばれている。ここで、 α 、 β はセラフィン係数と呼ばれ

$$\alpha = \frac{2A}{A^2 + B^2} \quad (2-36)$$

$$\beta = \frac{2B}{A^2 + B^2} \quad (2-37)$$

で表すことが出来る。ここで、 A 、 B は

$$A = n(n^2 - 3k^2 - 1) \quad (2-38)$$

$$B = k(3n^2 - k^2 - 1) \quad (2-39)$$

と表すことが出来る。

TR 測定の場合、温度変調により生じる結晶の複素誘電率の変化分 $\Delta\epsilon$ は、バンドギャップエネルギー E_g の変化分とブロードニングパラメータ Γ の変化分の和で表すことが出来る。 E_g の変化についての要因は、格子の熱膨張による電子のエネルギー変化に伴うものと電子-フォノン相互作用によるものがある。 Γ の変化は、電子-フォノン相互作用が要因である。複素誘電率の変化分 $\Delta\epsilon$ は

$$\Delta\epsilon = \frac{\partial\epsilon}{\partial T} \Delta T = \frac{\partial\epsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial\epsilon}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \Delta T \quad (2-40)$$

と表すことが出来る。

2.4.4 試料のセッティング

一般的に半導体や金属などの電気伝導性を持った試料に温度変調を与えるには、熱吸収帯に張り付けられた試料に直接交流電流を流し、発生したジュール熱を掛ける方法が用いられている。しかし、本研究では、電流は試料ではなく試料の下に蒸着した金薄膜に変調電流を流し、発生したジュール熱で間接的に温度変調を与える方法を用いている。

測定する試料は、温度変調を行うため熱容量が小さくなるように薄く、かつ表面状態を整えるために鏡面研磨(Fig. 3.5 から、厚さ：40~50 μm)を行った。鏡面研磨した試料は、金薄膜(~200 Å)が蒸着したサファイア基板上に放熱用シリコーンで接着した。さらに、このサファイア基板を冷却器(放熱ピン等)に放熱用シリコーンで接着した。また、電極は、金線を3本よった導線を使用し、金薄膜上に銀ペーストで接着した。さらに、金線と金薄膜の接着を強固にするために接着剤で固定した。Fig. 2.7 に試料のセッティングを示す。

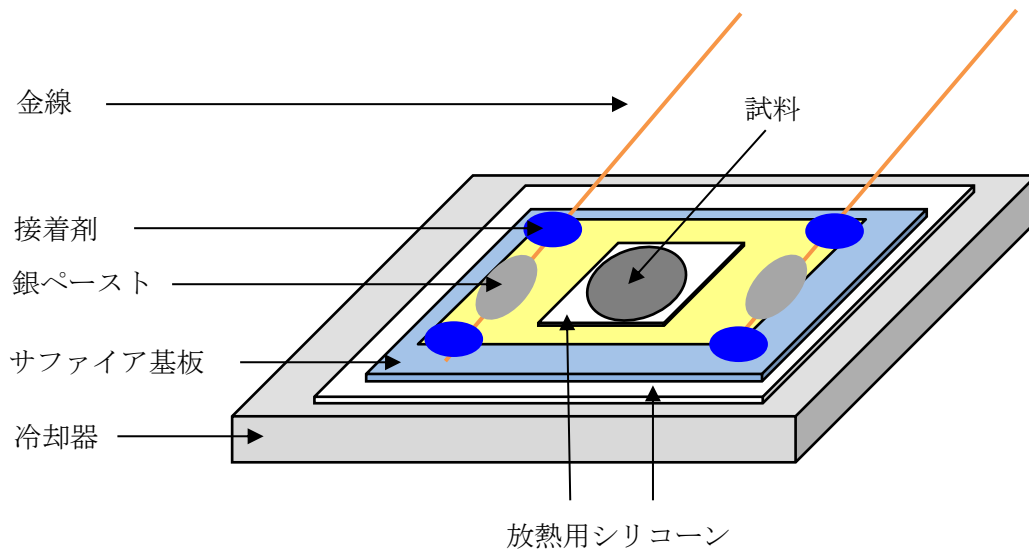


Fig. 2.7 試料のセッティング図

2.4.5 実験装置及び構成

Fig. 2.8 に TR 測定の構成図を示す。

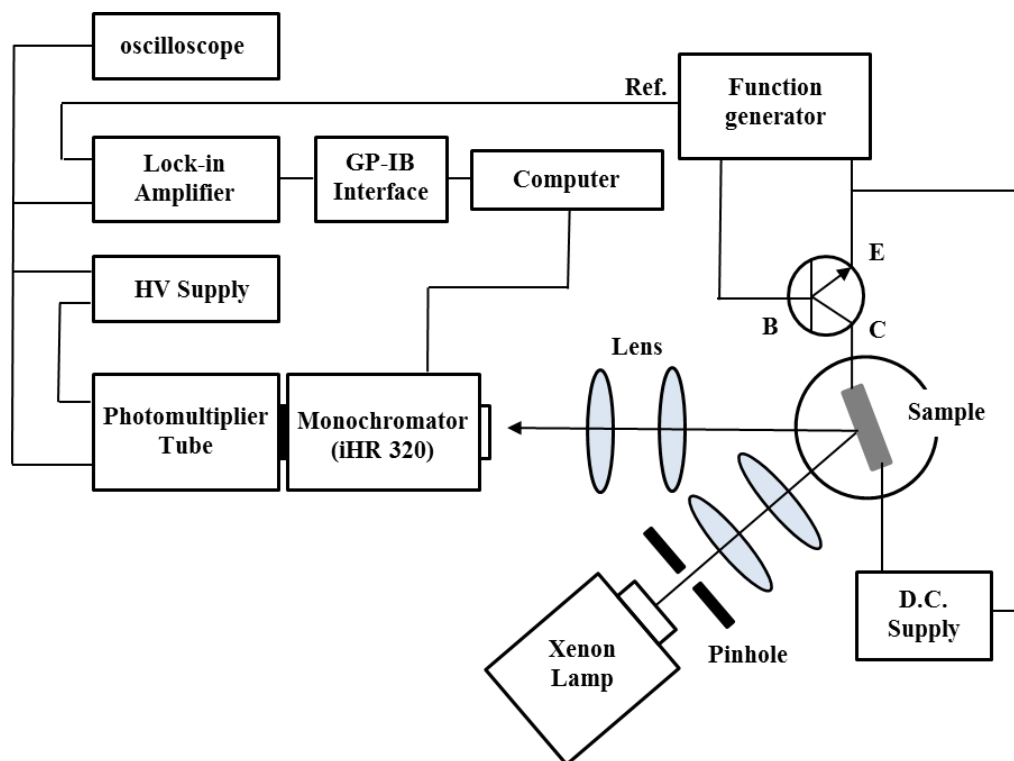


Fig. 2.8 TR 測定の実験系

光源	150 W キセノン(Xe)ランプ(HAMAMATSU)
分光器	iHR320(HORIBA)
受光器	光電子増倍管
測定温度	40~300 K
変調電流	0.8 A
変調電圧	8.0 V
周波数	6.93~6.98 Hz
デューティー比	50 %

Table 2.3 TR 測定条件

光源は、150 W キセノン(Xe)ランプを用いた。光源は、穴あきスリット(直径：~10 mm)を通りレンズにより、試料表面に集光し、試料により反射された光は他のレンズで集光され、分光器(iHR320)に入射される。ファンクションジェネレーターにより発生させた変調によって反射光は変調を受け、分光器を通り、受光器(光電子増倍管(Photomultiplier-Tube))で検出される。受光器の高電圧源(HV Supply)間には、受光器からの直流電圧信号が一定となるようにフィードバックするサーボ機構が働いており、信号の変調分をロックインアンプが検出する。その値を HV Supply の値で割ることにより $\Delta R/R$ を求めることが出来る。ロックインアンプの参照信号はファンクションジェネレーターから取る。ロックインアンプと分光器はコンピュータにより制御され、自動で測定する。また、変調電圧の波形は矩形波であり、オシロスコープにより確認する。

2.5 標準臨界点(SCP : Standard Critical Point)モデル解析⁽¹²⁾

SCP は、D.E.Aspnes 等の提唱する複素誘電関数のモデルで

$$\varepsilon(E) = \sum_{i=1}^n A e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^n \quad (2-41)$$

A : 強度パラメータ

ϕ : エキシトン位相角

E_g : 臨界点エネルギー

Γ : ブロードニングパラメータ

と表される。

臨界点構造の形の違いは、 n によって区別され、次のようになっている。

$n = -1/2$: 1 次元臨界点(1D-CP)

$n = 0$: 2 次元臨界点(2D-CP)

$n = 1/2$: 3 次元臨界点(3D-CP)

$n = -1$: 離散励起子(ローレンツ型振動子)

$n=0$ の 2D-CP において、 $\phi=0^\circ$ 、 90° 、 180° が各々 M_0 、 M_1 、 M_2 型臨界点に対応している。 $n=1/2$ の 3D-CP においては、 $\phi=0^\circ$ 、 90° 、 180° 、 270° が各々 M_0 、 M_1 、 M_2 、 M_3 型臨界点に対応している。

TR 測定において、 ε は SCP モデルを考えているので、その ∂E_g と $\partial \Gamma$ の偏微分は式(2-40)から

$n=0$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial E_g} = -A e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^{-1} \quad (2-42)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = A e^{i(\phi + \frac{\pi}{2})} (E - E_g + i\Gamma)^{-1} \quad (2-43)$$

$n \neq 0$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial E_g} = -n A e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^{n-1} \quad (2-44)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = n A e^{i(\phi + \frac{\pi}{2})} (E - E_g + i\Gamma)^{n-1} \quad (2-45)$$

と計算される。

参考文献

- (1) 松澤 剛雄, 高橋 清, 齋藤 幸喜, ‘新版電子物性’, 森北出版株式会社 (2010).
- (2) 川邊 潮, 齋藤 忠, ‘半導体工学’, 丸善株式会社 (1999).
- (3) 高良 和武, 菊田 惺志, ‘X 線回折技術’, 東京大学出版会 (1981).
- (4) 河東田 隆, ‘半導体評価技術’, 産業図書 (1991).
- (5) E. Matatagui, A. G. Thompson, and M. Cardone, Phys. Rev. **176**, 950 (1968).
- (6) 小板橋 敬佑 : 修士論文 ‘カルコパイライト型半導体 AgInSe_2 単結晶の育成と光学特性’, 群馬大学大学院 (2010).
- (7) 小野寺 翼 : 修士論文 ‘ AgGaS_2 結晶の育成と光学特性評価’, 群馬大学大学院 (2014).
- (8) 光物性研究会組織委員会, ‘光物性の基礎と応用’, オプトロニクス社 (2006).
- (9) 菅滋 正, 櫛田 孝司, ‘丸善実験物理学講座 8 分光測定’ 丸善 (1999).
- (10) E. Matatagui, A. G. Thompson, and M. Cardona, Phys. Rev. **176**, 950 (1968).
- (11) K. Suzuki and S. Adachi, J. Appl. Phys. **82**, 1320 (1997).
- (12) 井上 志生 : 学士論文 ‘ Cu_2SnSe_4 結晶の育成と評価’, 群馬大学 (2008).

第3章 試料作製

3.1 結晶成長

3.1.1 結晶成長法

半導体結晶を育成するには、様々な方法があり、現在主流なものは、融液成長法、気相成長法、溶液成長法の3つであり、輸送過程や界面の状態に各特徴が見られる。融液成長法では、原料の混合物がすべて融解し、凝固することにより結晶を作製する方法である。

この融解(メルト)からの結晶成長法には、チョクラルスキー法(融液引き上げ法)、ブリッジマン-ストックバーガー(Bridgman-Stockbarger)法、ゾーンメルト(帯融液)移動法などがある。⁽¹⁾ 其中で、ブリッジマン-ストックバーガー法は、るつぼ容器内の融体一端から徐々に凝固(結晶化)させる方法で、るつぼ全体の単結晶を得ることが可能である。また、一旦育成条件が確立しさえすれば全自動で育成できるので生産性は良い。しかし、結晶成長中は内部が観察できないため、全行程が終わってからでないと結晶評価は出来ず、やり直しもきかない。

また、先に例で挙げたその他の成長方法も特別な方法ではなく、Ⅲ-V族化合物やⅡ-VI族化合物の作製に用いられている従来の方がそのまま利用されている。まとめると、

- ① 融液成長法：融液からの固化による方法
(チョクラルスキー法、ブリッジマン-ストックバーガー法、ゾーンメルト移動法)
- ② 気相成長法：気相による方法(ヨウ素による化学輸送法)
- ③ 溶液成長法：溶液から析出させる方法(溶液成長法、ヒーター移動法(THM))

以上のように分類できる。さらに、近年では、②及び③の応用として、気相エピタキシャル法、液相エピタキシャル法があり、化合物の薄膜の成長法として急速に多用されるようになっていく。⁽²⁾

3.1.2 試料の攪拌

本研究では、攪拌用電気炉内で一度石英アンプルを回転させることにより試料を攪拌させてから、温度勾配のついた縦型電気炉に入れ、石英アンプル内で融解した融液を徐々に下げることで単結晶を育成する垂直ブリッジマン法で結晶成長を行っている。垂直ブリッジマン法の前段階に攪拌を行うことで、試料の組成比が均一になり、良質な結晶が得られることが期待される。

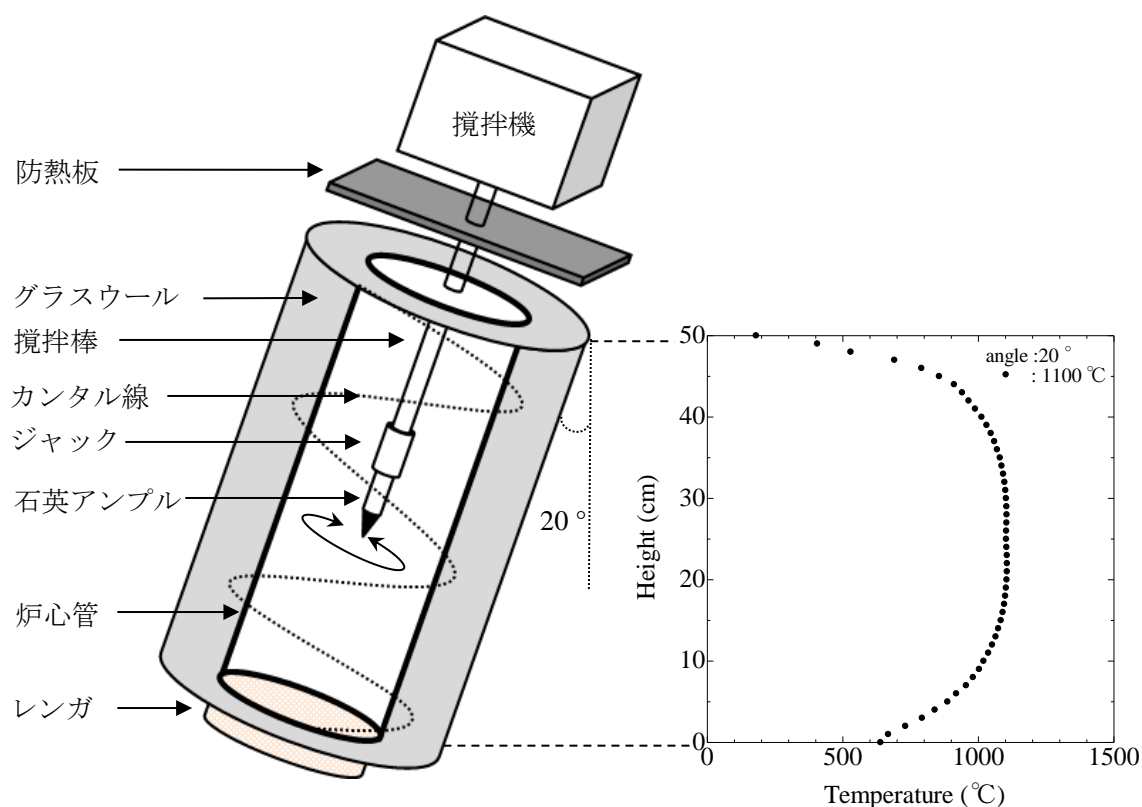


Fig. 3.1 攪拌用電気炉の概略図(左部)と温度勾配(右部)

攪拌用電気炉は、Fig. 3.1 にあるように電気炉内の温度を上げるために、下側の穴をレンガでふさいだ。また、攪拌機と石英アンプルをつなげるための攪拌棒、攪拌棒と石英アンプルをつなげるためのジャックは、電気炉の熱による破損を防ぐために石英管を加工して作製した。さらに、攪拌機を電気炉の熱から守るために防熱板を取り付けた。

攪拌を行う際、試料を良く攪拌させるために攪拌用電気炉の角度を 20 °にした。⁽³⁾ さらに、回転方向も 1 時間おきに逆回転するように攪拌機を設定し、回転速度 17 rpm で行った。

3.1.3 垂直ブリッジマン法による結晶成長

石英アンプルを攪拌用電気炉から取り出し、縦型電気炉に取り付け、結晶成長を行った。Fig. 3.2 に縦型電気炉の概略図(左部)と温度勾配(右部)を示す。

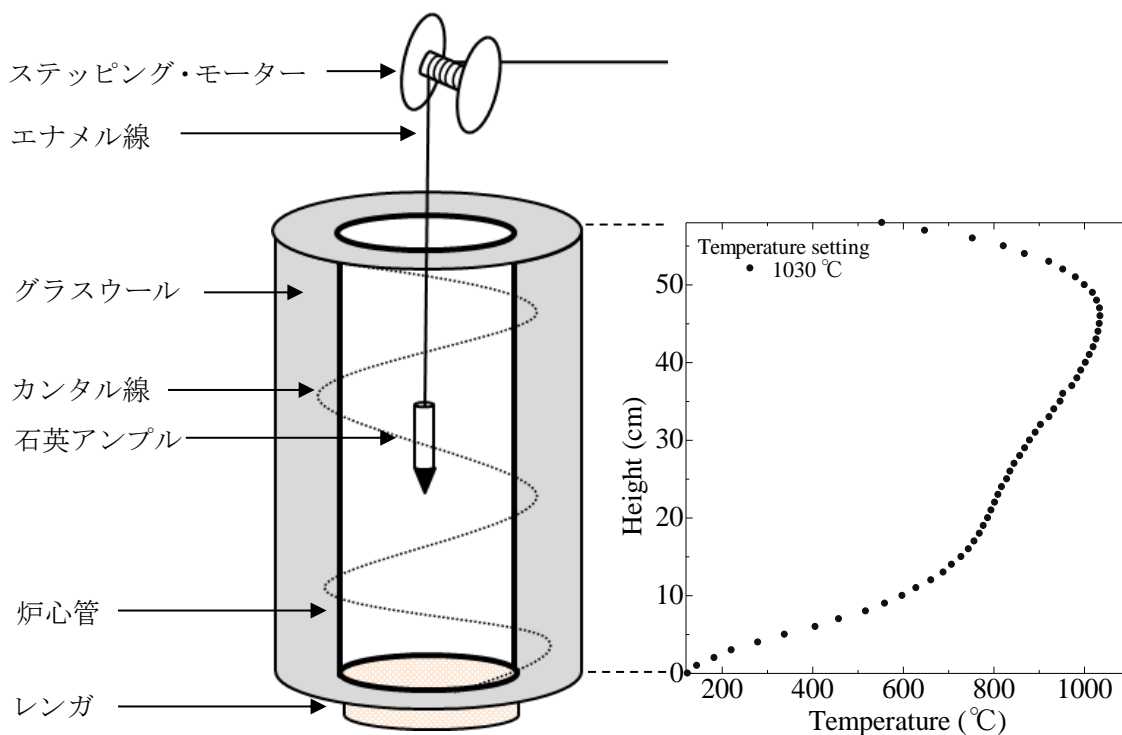


Fig. 3.2 縦型電気炉の概略図(左部)と温度勾配(右部)

上工程で使用した各電気炉は、アルミナの炉心管の周りにカンタル線を巻き、そのカンタル線を熱源とした電気炉である。また、この電気炉は、両端の温度が中央部と比較して極端に下がらない様に、カンタル線を巻く際、両端部が中央部に対して密になるように施した。この時に、疎の部分と密の部分との巻き方に極端な差が出ないようにカンタル線を巻いた。さらに、縦型電気炉では、対流によって上部の温度が高くなるように、下部の方が密になるようにカンタル線を巻いた。また、各電気炉の温度勾配に違いがあるのは、カンタル線を巻く密度に違いがあるためである。

こうして巻いた炉心管の周りに温度制御用の熱電対を縦型、攪拌用電気炉にそれぞれ 1 本取り付け、保温性を高めるためにアルミナセメントを塗った。この周りをグラスウールで埋め、さらにその周りを金属板でカバーした。温度制御には温度コントローラーを用いており、プログラムによって、設定した成長温度を制御した。また、カンタル線の巻き方によって設けた温度勾配により、石英アンプル内の融液が良く混ざる様に行った。⁽⁴⁾

3.2 作製手順

3.2.1 石英管、試料の処理及び石英アンプル作製手順

石英管の処理は、以下の順で行った。

1. 内径：約 5.5 mm、肉厚：約 1.2 mm、外径：7.9 mm の石英管を使用し、その先端を円錐状にガスバーナーで加工した。
2. 加工した石英管内をトリクロロエチレン、アセトン、メタノール、脱イオン水、メタノールの順に各溶液で 15 分間、超音波脱脂洗浄を行った。
3. 王水(塩酸：硝酸=3：1)で洗浄した。
4. 純水でリンスした。
5. フッ硝酸(フッ酸：硝酸=1：9)でエッチングした。
6. 純水でリンスした。
7. メタノール脱水した。
8. 石英管と試料の反応を防ぐために石英管内にカーボンコート処理を施した。カーボンコート処理については 3.2.2 節で説明する。
9. カーボンコート処理を施した後、未反応物質を除去するために、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールの順に各溶液で 15 分間、超音波脱脂洗浄を行った。
10. 超音波脱脂洗浄後、脱イオン水で洗浄し、十分に乾燥させた。
11. 真空ポンプで真空引きし、石英管内が $\sim 3.0 \times 10^{-6}$ Torr 以下になったらガスバーナーでアニール処理を 40 分程度行った。
12. 化学量論的に秤量した各試料(Cu、Zn、Sn、Se)をトリクロロエチレン、アセトン、メタノールの順に各溶液で 15 分間、超音波脱脂洗浄を行った。その後、Sn を塩酸-エタノール混合液(塩酸：エタノール=1：9)で約 30 秒間、エッチングし、エタノールリンスした。詳細は 3.3.3 節で述べる。
13. 各試料を石英管の先端部分に入れ、 $\sim 3.0 \times 10^{-6}$ Torr で真空封入し、石英アンプルを作製した。

3.2.2 カーボンコート処理

カーボンコート処理は、以下の順で行った。

1. 三方コックを用いて一方を石英アンプル用の石英管に、一方をロータリーポンプに、もう一方を、アセトンを入れた容器に接続した。
2. 1000 °Cに設定した電気炉に石英管を入れた。
3. 三方コックをロータリーポンプと石英管がつながる様にして、石英管内を真空引きした。
4. 石英管内が真空に引けたら、アセトンの容器と石英管内がつながる様にして三方コックをひねり、気化したアセトンを石英管内に飛ばした。

5. アセトンの揮発性により電気炉の熱で分解することができ、カーボンのみを石英管内にコーティングさせた。
6. 石英管内が透けて見えなくなるくらいまで(特に、試料を入れる先端部分)むらなくカーボンコート処理を行った。

3.2.3 結晶成長までの手順

結晶成長を以下の順で行った。

1. 試料の攪拌

石英アンブル内の温度差を減らすため、石英アンブルが、攪拌用電気炉内にすべて入り、温度勾配が安定している部分に配置出来る様に、長さ 12 cm に真空状態を保ちつつ、封じ切りを行った。

石英アンブルは、攪拌用電気炉(Fig. 3.1)の下側から 25~37 cm 間に配置した。攪拌は、設定温度に達してから 48 時間行った。設定温度は、Cu、Zn、Sn、Se の融点がそれぞれ 1083.6 °C、419.5 °C、228.2 °C、271.0 °Cなので、Sn、Se の融点に近い 300 °Cで 24 時間、Zn の融点に近い 500 °Cで 24 時間、Cu の融点に近い 1100 °Cで 24 時間保持した。また、加熱速度は 500 °Cまで 100 °C/h で行い、それ以降は 30 °C/h で行った。冷却速度は、試料の点在を防ぎ、結晶性の良いものを作製するために 10 °C/h で行った。Fig. 3.3 に攪拌用電気炉の温度設定を示す。

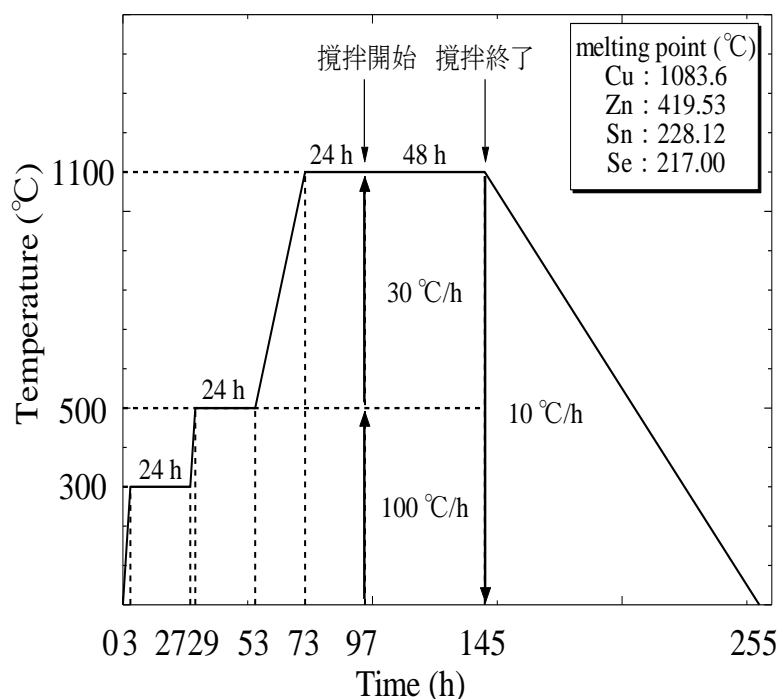


Fig. 3.3 攪拌用電気炉の温度設定

2. 結晶成長

石英アンブルにカンタル線を取り付け、縦型電気炉内に吊るした。石英アンブルは、縦型電気炉(Fig. 3.2)の下側から 40~52 cm 間に配置した。加熱速度は、30 °C/h で上昇させ、融解した溶液が十分に混ざるように設定温度 1030 °C に達してから 24 時間保持した。その後、温度を一定に保ちつつ、ステッピング・モーターの電源を入れ、石英アンブルを徐々に降下させることにより試料を冷却し、結晶成長を行った。また、石英アンブルの降下速度は、~1.0 cm/day で行い、約 40 日間で終わるように行った。しかし、ステッピング・モーターの電源を入れてから 24 日目にエナメル線が切れ、石英アンブルが落下した。落下した際の温度は~750 °C で、石英アンブル内の真空状態は保たれていた。Fig. 3.4 に縦型電気炉の温度設定、Table 3.1 に結晶成長方法を示す。

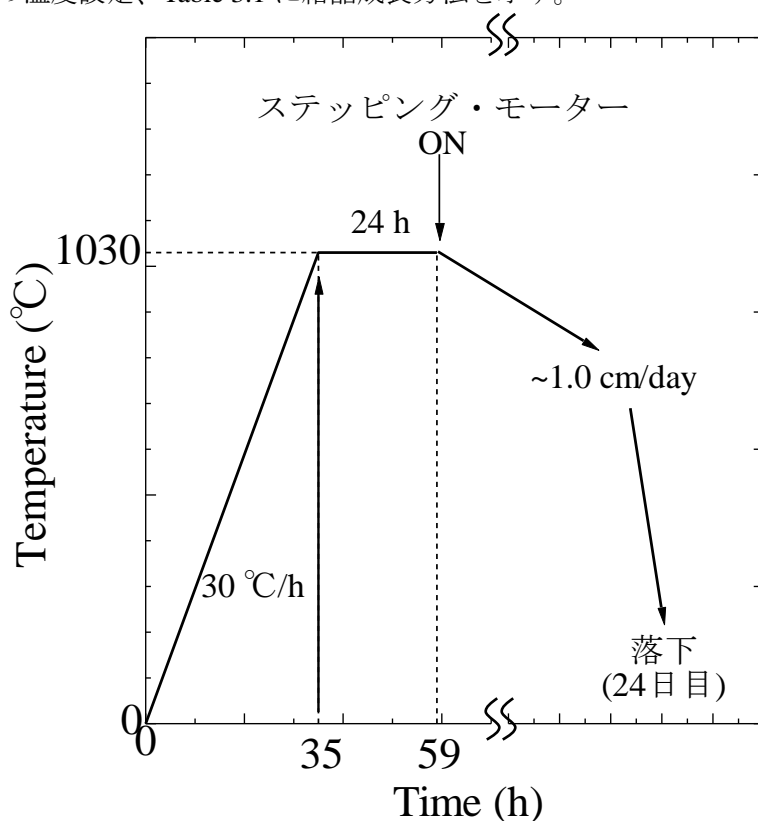


Fig. 3.4 縦型電気炉の温度設定

試料の秤量	Cu(4N) : Zn(6N) : Sn(6N) : Se(6N) =0.607 g : 0.313 g : 0.569 g : 1.511 g ≒ 2.0 mol : 1.0 mol : 1.0 mol : 4.0 mol
結晶成長法	攪拌、垂直ブリッジマン法
成長速度	~1.0 cm/day
温度勾配	~9.6 °C/cm

Table 3.1 結晶成長方法

3.3 試料の表面処理

3.3.1 表面状態と光学測定

作製した試料を光学測定する際に、試料に当てた入射光からその表面状態によって予期しない光を検出してしまうと都合が悪い。そのため、試料の表面は出来るだけフラットで、鏡面に磨かれている状態が望ましい。光学測定においては、多少のキズやマイクロなラフネス、表面酸化膜によって、測定スペクトルに大きな影響を受ける測定方法なので、細心の注意を払って表面状態を整える必要がある。以下に本研究で行った表面処理について述べる。

3.3.2 試料表面の鏡面研磨

鏡面研磨の手順を以下に示す。

1. 育成した結晶をワイヤーソーにより切断した。
2. 耐水性サンドペーパー600番、1200番、1500番の順に表面を研磨した。
3. 研磨用パッド上で0.3 μm アルミナパウダー(Al_2O_3)で手研磨を行った。
4. 同様に、0.1 μm アルミナパウダー、0.05 μm アルミナパウダーの順に手研磨を行った。
5. 研磨作業する時に試料を固定するのに用いた樹脂を、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールの順に各溶液で15分間、脱脂洗浄を行い、除去した。
6. 測定前に、試料についた酸化膜を除去するためブロム-メタノール(Br-M)混合液(ブロム：メタノール=1：250)を用いてエッチングを行った。詳細は3.3.3節で述べる。

また、Fig. 3.5 にレーザー顕微鏡による試料の表面状態と厚さを示す。

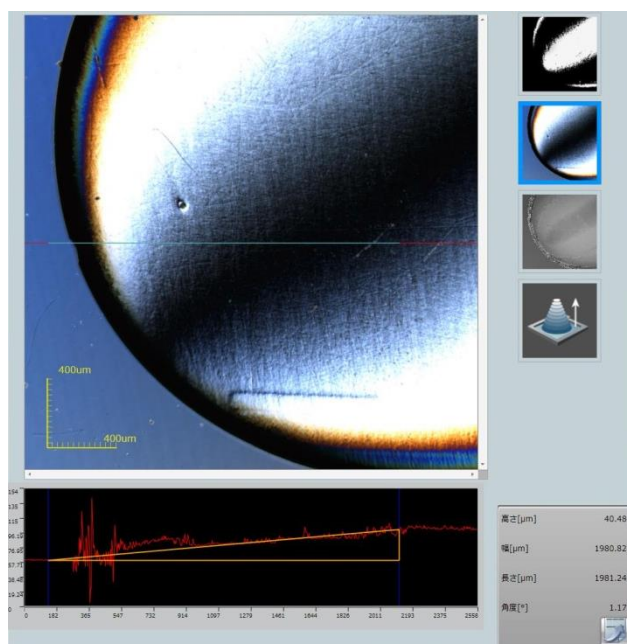


Fig. 3.5 レーザー顕微鏡による試料の表面状態と厚さ

Fig. 3.5 から、試料の厚さは 40~50 μm だと分かった。また、表面状態は穴がなくフラットに鏡面研磨することが出来た。

3.3.3 エッチング

エッチングとは、化学的(Chemical)効果である腐食作用を利用し、溶解侵食・食刻により表面処理を行う方法である。

本研究では、エッチング液として塩酸-エタノール混合液(塩酸：エタノール=1：9)、ブロム-メタノール(Br-M)混合液(ブロム：メタノール \approx 1：250)を用いてエッチングし、その後、それぞれエタノールリンス、メタノールリンスを行った。

3.3.4 ケモメカニカルポリッシュ⁽⁵⁾

ケモメカニカルポリッシュとは、エッチング溶液を用いて研磨パット上で研磨することによりエッチングスピードを高め、化学的(Chemical)効果と物理的(Mechanical)効果を同時に得ることが出来る方法である。

本研究では、ブロム-メタノール(Br-M)混合液(ブロム：メタノール \approx 1：250)を用いて、TR測定で使用するサファイア基盤の洗浄に用いた。

参考文献

- (1) 宮澤 信太郎, ‘メルト成長のダイナミック’, 共立出版 (2002).
- (2) 山本 信行, ‘新しい機能性半導体材料を目指して’, アイピーシー (1989).
- (3) G. A. Babu, R. S. Raja, N. Karunagaran, R. P. Ramasamy, P. Ramasamy, S. Ganesamoorthy, and P. K. Gupta, J. Crystal Growth **338**, 42 (2012).
- (4) 南波 徹：修士論文 ‘ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 半導体結晶の育成と光学特性及びバンド構造の評価’, 群馬大学大学院 (2012).
- (5) 堀越 義道：修士論文 ‘ AgInS_2 結晶の育成と光学的評価’, 群馬大学大学院 (2013).

第4章 実験結果・解析と考察

4.1 XRD 測定結果

4.1.1 攪拌後の測定結果と考察

攪拌後の試料をワイヤーソウを用いて切断し、その一部を粉末にして XRD 測定を行った。Fig. 4.1 に測定に使用した試料の部分、Fig. 4.2 に攪拌後の XRD 測定結果と PDF(Powder Diffraction File)データ、Fig. 4.3 に $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 回折ピークの面方位を示す。

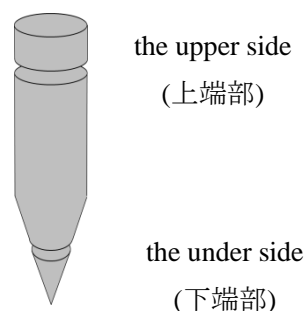


Fig. 4.1 測定に使用した試料の部分

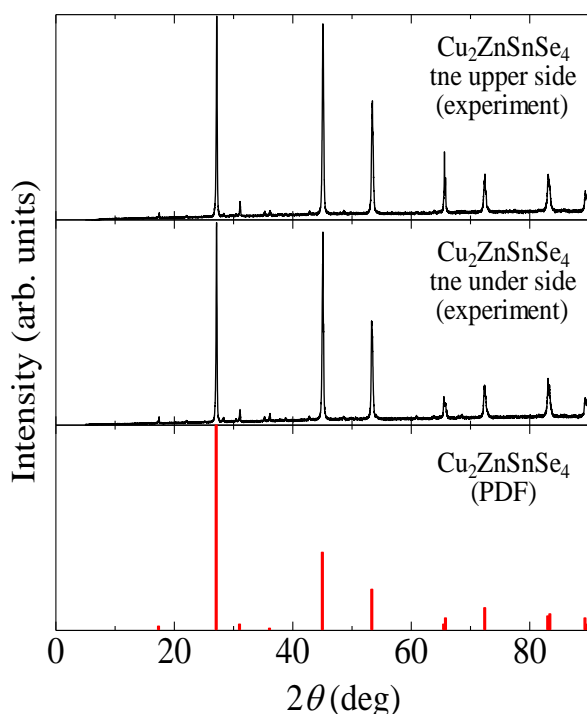


Fig. 4.2 攪拌後の XRD 測定結果と PDF データ

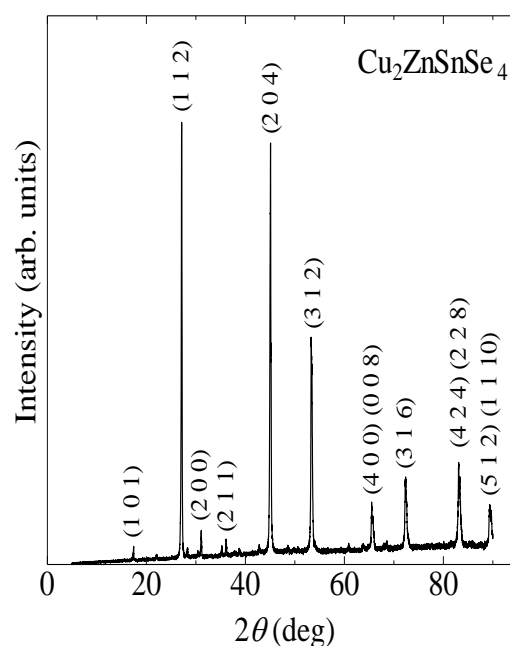


Fig. 4.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 回折ピークの面方位

観測された回折ピークが $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の PDF データ⁽¹⁾ の位置と強度比が良く一致していることから、攪拌により作製した試料は $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ だと確認出来た。また、他の物質の PDF データと比較したが、混在は見られなかった。

試料の均一性を調べるために上端部(the upper side)と下端部(the under side)の回折ピークを比較した結果、良く一致している事が確認出来た。このことから、作製した試料は均一だと分かった。しかし、結晶自体が脆かったことから作製した試料は多結晶または結晶性があり良くないと判断し、続けて垂直ブリッジマン法を用いた結晶成長を行った。

4.1.2 結晶成長後の測定結果と考察

4.1.1 節同様に、結晶成長後の試料の XRD 測定を行った。Fig. 4.4 に結晶成長後の試料の写真、Fig. 4.5 に結晶成長後の XRD 測定結果と PDF データを示す。

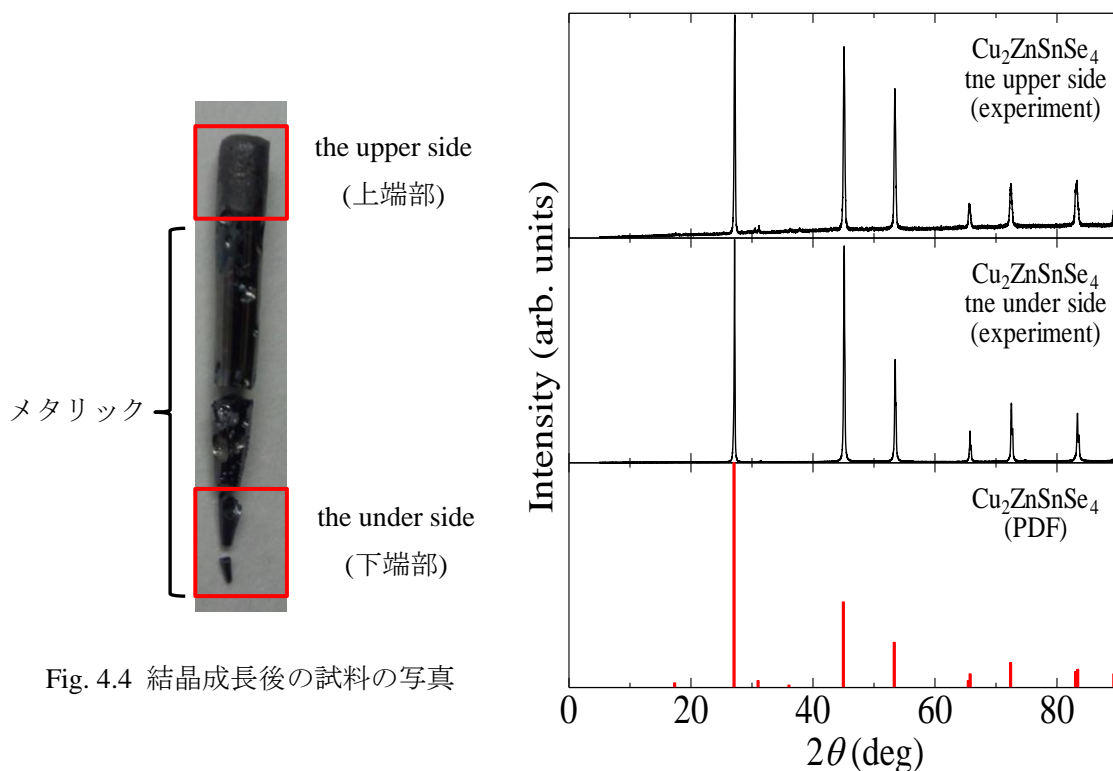


Fig. 4.4 結晶成長後の試料の写真

Fig. 4.5 結晶成長後の XRD 測定結果と PDF データ

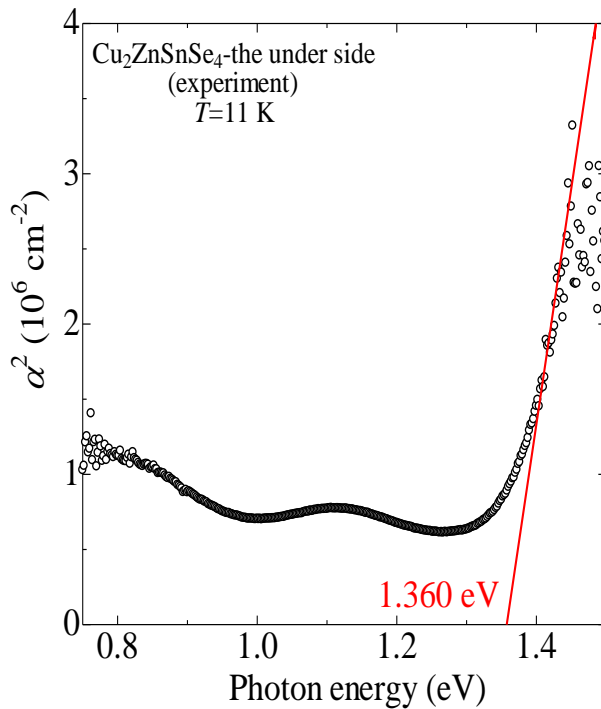
観測された回折ピークが $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の PDF データの位置と強度比が良く一致していることから、結晶成長により作製した試料は $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ だと確認出来た。また、他の物質の PDF データと比較したが、混在は見られなかった。

また、攪拌時と同様に上端部と下端部の回折ピークが良く一致していることから、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ を均一に作製することが出来た。しかし、試料の色や回折ピークの強度に違いがあった。この原因は、結晶成長の途中に石英アンブルが落下したため、結晶性や結晶構造に違いが生じたためだと考えている。

4.2 光吸収測定

4.2.1 光吸収測定結果と考察

基礎吸収端 E_g 及び温度依存特性を調べるために光吸収測定を行った。試料の厚さは、レーザー顕微鏡を用いて測定した $\sim 45\ \mu\text{m}$ を使用し、反射率 $R=0.27$ として第2章の式(2-24)より光吸収係数 α^2 を算出した。反射率 R は過去に先輩が行った分光エリプソメトリー(SE)測定により求めたものを使用した。⁽²⁾ Fig. 4.6 に 11 K 時の光吸収係数 α^2 のプロット、Table 4.1 に光吸収測定条件を示す。また、実験系に使用した装置は Table 2.1 に示す。



Grating	600 grooves/mm
Slit	0.15 mm
Sensitivity	3 mV
Time Constant	3 s
Step	2 meV
測定温度	11 K
測定範囲	0.75~1.50 eV

Table 4.1 光吸収測定条件

Fig. 4.6 11 K 時の光吸収係数 α^2 のプロット

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ は直接遷移型半導体であるので、 α^2 は $(E-E_g)$ に比例する。このことから、 α^2 のプロットから直線を引いて E_g を決定した。Fig. 4.6 から、 $E_g \sim 1.360\ \text{eV}$ だと分かった。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 半導体は、1.4~1.5 eV の E_g を持つと予想されていたが、近年の報告では 0.95~1.10 eV という報告も存在する。本研究で作製した試料は $\sim 1.36\ \text{eV}$ と近年の報告より大きい値をとっている。ケステライト構造の Cu site は、2a site と 2c site の 2 種類が存在するので、Cu-Se 間の結合も 2 種類存在する。このため、結晶構造に僅かな違いが生じ、 E_g の値にも影響が生じたためだと考えている。⁽³⁾

4.2.2 温度変化による光吸収測定結果と Pässler の式によるフィッティング

光吸収測定の温度変化を観測するために、クライオスタットを用いて測定温度 11~300 K の範囲を 10 K 刻みで測定した。また、各温度の E_g を求め、Pässler の式

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_p \Theta_p}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta_p} \right)^p} - 1 \right] \quad (4-1)$$

でフィッティングした。ここで、 α_p は温度 T を無限大にした時の傾きの大きさ、 Θ_p は平均フォノン温度に近似したもの、 T は温度を表す。^{(4), (5)} Fig. 4.7 に α^2 スペクトルの温度変化、Fig. 4.8 に温度 T に対して E_g の変化したプロットとそのフィッティング結果、Table 4.2 にフィッティングに用いた各パラメータを示す。また、測定条件は Table 4.1 と同様である。

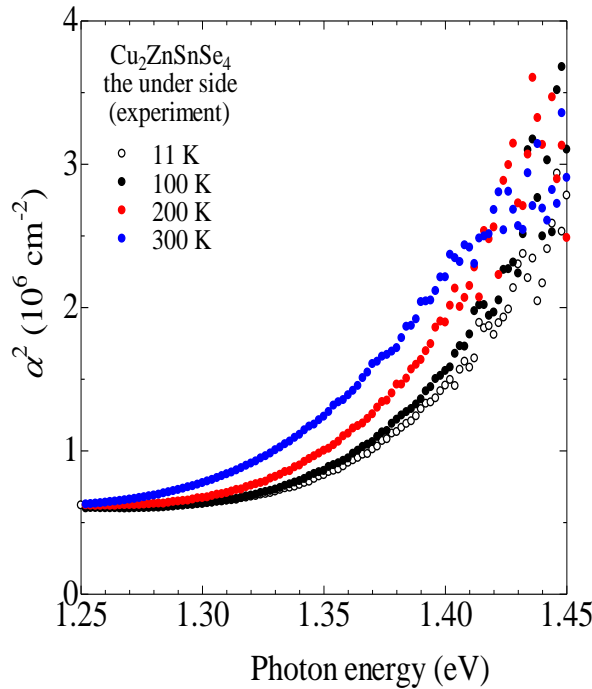


Fig. 4.7 α^2 スペクトルの温度変化

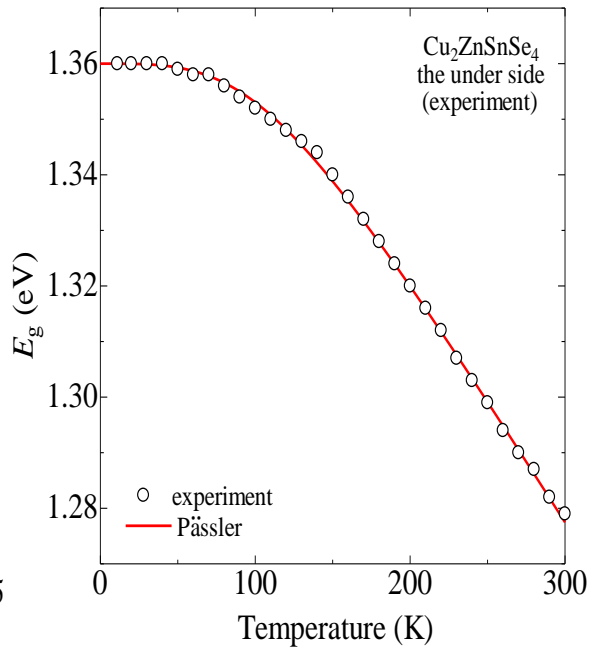


Fig. 4.8 E_g の温度依存特性と Pässler の式を用いたフィッティング結果

$E_g(0)$ (eV)	α_p (10^{-4} eV/K)	Θ_p (K)	p
1.360	4.5	240	3.5

Table 4.2 Pässler の式の理論フィットに用いた各パラメータ

測定、解析結果から、 E_g は温度が上昇するとともに低エネルギー側にシフトし、理論式である Pässler の式と一致することが分かった。また、 E_g のシフト量(11 K と 300 K 時の E_g の差)は、81 meV である。

4.3 フォトルミネッセンス(PL : Photoluminescence)測定

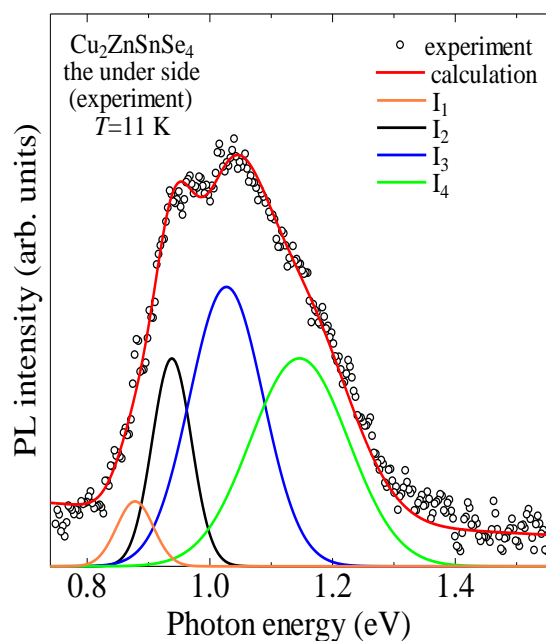
4.3.1 PL 測定結果と考察

Fig. 4.9 に 11 K における PL 測定・解析結果、Table 4.3 に PL 測定条件を示す。また、測定に使用した試料は、光吸収測定と同様のものを用いた。実験系に使用した装置は Table 2.2 に示す。

Fig. 4.9 で用いたガウス関数によるフィッティングは、

$$I = S \exp \left[-\frac{(E - E_p)^2}{\Gamma^2} \right] \quad (4-2)$$

を用いて行った。ここで、 E_p は発光ピークのエネルギー値、 S は強度パラメータ、 Γ はブロードニングパラメータを表す。



Grating	600 grooves/mm
Slit	1 mm
Sensitivity	100 μ V
Time Constant	10 s
Step	3 meV
測定温度	11 K
測定範囲	0.75~1.55 eV

Table 4.3 PL 測定条件

Fig. 4.9 11 K 時の PL 測定・解析結果

Fig. 4.9 より、0.8~1.4 eV にブロードなピークを観測した。また、~0.882 eV の鋭いピークは受光器によるものである。

この発光は、4 つのピークで構成されていることが分かった。また、光吸収測定で得られたバンドギャップエネルギーよりも低エネルギー側に位置していることから、バンド端発光ではない事が分かる。過去の報告例^{(6), (7), (8)}と比較したが、各エネルギー値は一致しなかったため、11 K 時の各エネルギー値を低エネルギー側から $I_1 \sim I_4$ と置いた。解析結果より、 $I_1=0.878$ eV、 $I_2=0.938$ eV、 $I_3=1.027$ eV、 $I_4=1.146$ eV と分かった。また、測定結果と過去の報告例のエネルギー値は一致しなかったが、バンドギャップエネルギーよりも低エネルギー側に位置していることから、この発光は DAP 発光ではないかと考えている。

4.3.2 温度変化による PL 測定結果と考察

PL 測定の結果を温度変化を観測するために、クライオスタットを用いて測定温度 11~300 K の範囲を 10 K 刻みで測定した、Fig. 4.10 に PL 測定結果の温度変化、Fig. 4.11 に PL 測定結果の温度依存特性を示す。また、測定条件は Table 4.3 と同様である。

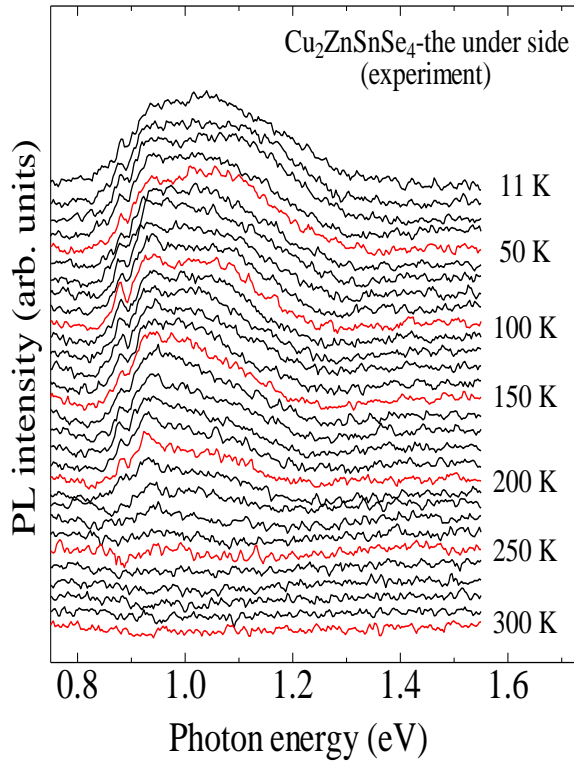


Fig. 4.10 PL 測定結果の温度変化

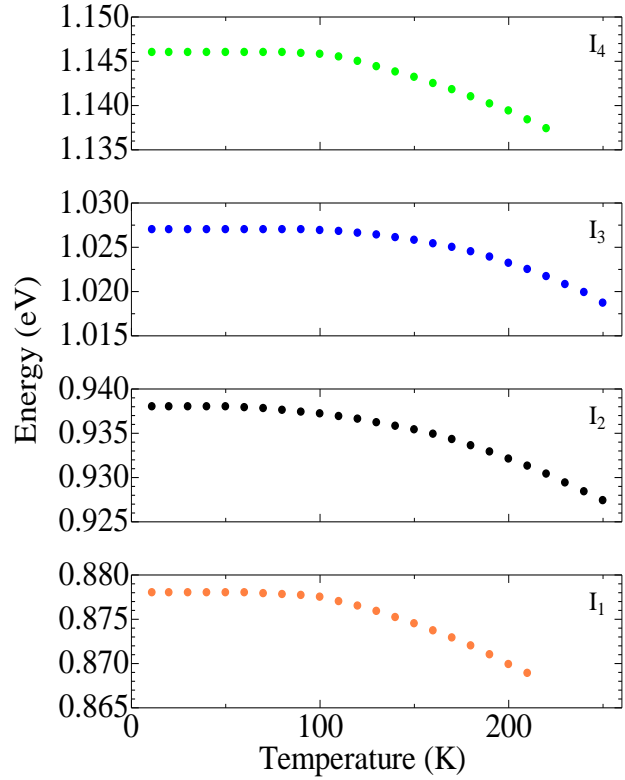


Fig. 4.11 PL 測定結果の温度依存特性

Fig. 4.10、11 から、ピーク位置は、若干ではあるが低エネルギー側にシフトしていることが分かった。また、ピーク強度も徐々に小さくなり、~250 K 付近では観測出来なくなった。

Table 4.4~7 に温度変化における I_1 ~ I_4 のガウス関数によるパラメータを示す。

I_1			
T (K)	E_p (eV)	$10^{-5}S$	Γ (eV)
11	0.8780	1.0	0.030
20	0.8780	1.2	0.030
30	0.8770	1.0	0.030
40	0.8780	0.8	0.030
50	0.8780	0.7	0.030
60	0.8780	0.7	0.030
70	0.8779	0.6	0.030
80	0.8778	0.7	0.030
90	0.8877	1.2	0.030
100	0.8875	1.5	0.030
110	0.8870	1.7	0.030
120	0.8864	1.4	0.030
130	0.8559	0.7	0.020
140	0.8752	0.8	0.020
150	0.8745	1.0	0.020
160	0.8737	1.0	0.020
170	0.8729	0.5	0.020
180	0.8720	0.3	0.020
190	0.8710	0.4	0.020
200	0.8699	0.4	0.030
210	0.8689	0.6	0.020

Table 4.4 温度変化における I_1 の
ガウス関数によるパラメータ

I_2			
T (K)	E_p (eV)	$10^{-5}S$	Γ (eV)
11	0.9380	3.1	0.030
20	0.9380	3.5	0.035
30	0.9380	3.5	0.032
40	0.9380	3.5	0.036
50	0.9380	3.1	0.030
60	0.9379	3.7	0.035
70	0.9378	3.7	0.036
80	0.9376	3.5	0.036
90	0.9374	3.5	0.030
100	0.9372	3.1	0.028
110	0.9369	3.1	0.028
120	0.9356	3.0	0.029
130	0.9262	3.5	0.032
140	0.9358	3.1	0.032
150	0.9354	3.5	0.028
160	0.9349	3.5	0.030
170	0.9343	3.1	0.030
180	0.9336	2.8	0.030
190	0.9329	2.8	0.030
200	0.9321	2.7	0.025
210	0.9313	2.1	0.025
220	0.9304	1.4	0.025
230	0.9294	1.4	0.032
240	0.9284	0.7	0.040
250	0.9274	0.5	0.035

Table 4.5 温度変化における I_2 の
ガウス関数によるパラメータ

I_3			
T (K)	E_p (eV)	$10^{-5}S$	Γ (eV)
11	1.0270	4.0	0.060
20	1.0270	4.0	0.060
30	1.0270	4.0	0.060
40	1.0270	4.4	0.058
50	1.0270	4.5	0.058
60	1.0270	4.4	0.054
70	1.0270	4.1	0.060
80	1.0270	4.0	0.058
90	1.0270	4.3	0.058
100	1.0269	4.4	0.060
110	1.0268	4.4	0.058
120	1.0266	4.6	0.058
130	1.0264	4.2	0.057
140	1.0261	4.1	0.058
150	1.0258	3.7	0.060
160	1.0254	3.6	0.058
170	1.0250	3.0	0.058
180	1.0245	2.7	0.058
190	1.0239	2.5	0.054
200	1.0232	2.3	0.054
210	1.0225	2.0	0.058
220	1.0217	1.5	0.058
230	1.0208	0.7	0.058
240	1.0199	0.5	0.058
250	1.0189	0.7	0.058

Table 4.6 温度変化における I_3 の
ガウス関数によるパラメータ

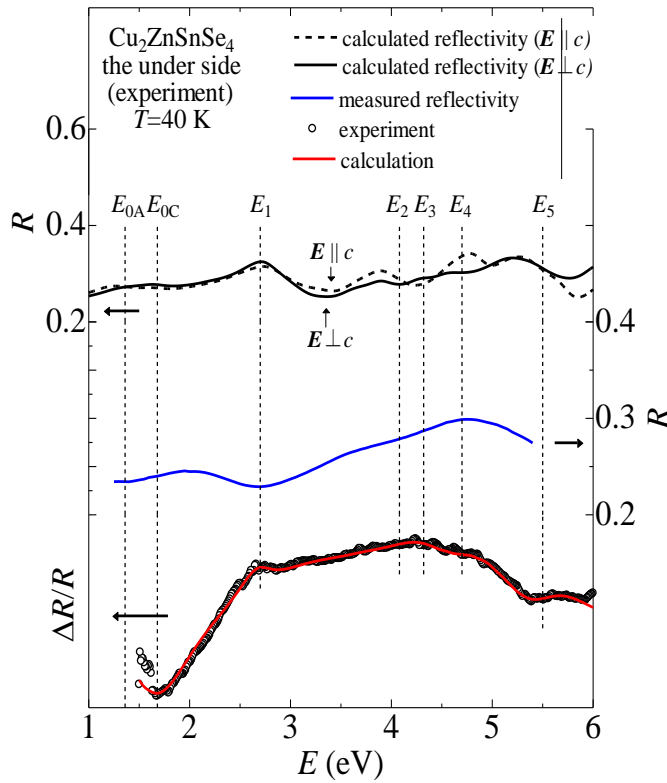
I_4			
T (K)	E_p (eV)	$10^{-5}S$	Γ (eV)
11	1.1460	3.3	0.080
20	1.1460	3.7	0.075
30	1.1460	3.7	0.075
40	1.1460	2.7	0.068
50	1.1460	2.8	0.068
60	1.1460	2.8	0.068
70	1.1460	2.5	0.068
80	1.1460	2.3	0.068
90	1.1459	2.2	0.055
100	1.1458	2.0	0.053
110	1.1455	1.7	0.053
120	1.1450	1.6	0.050
130	1.1440	1.5	0.050
140	1.1438	1.2	0.042
150	1.1432	1.2	0.042
160	1.1425	1.2	0.042
170	1.1418	1.1	0.042
180	1.1410	1.0	0.042
190	1.1402	1.0	0.042
200	1.1394	0.7	0.042
210	1.1384	0.6	0.042
220	1.1374	0.4	0.042

Table 4.7 温度変化における I_4 の
ガウス関数によるパラメータ

4.4 サーモリフレクタンス(TR : Thermoreflectance)測定

4.4.1 TR 測定結果と考察

Fig. 4.12 に 40 K における TR 測定・解析結果、Table 4.4 に TR 測定条件を示す。測定に使用した試料は、光吸収測定、PL 測定と同様のものを用いた。実験系に使用した装置は Table 2.3 に示す。また、Fig. 4.12 に用いた反射率スペクトルは、過去に先輩が行った WIEN2k の計算結果と分光エリプソメトリー測定(SE)結果を使用した。⁽⁹⁾ 解析は、2.6 節で述べた SCP モデル解析を用いて行った。



Grating	1200 grooves/mm
Slit	1 mm
Sensitivity	100 μ V
Time Constant	30 s
Step	10 meV
測定温度	40 K
測定範囲	1.5~6.0 eV

Table 4.8 TR 測定条件

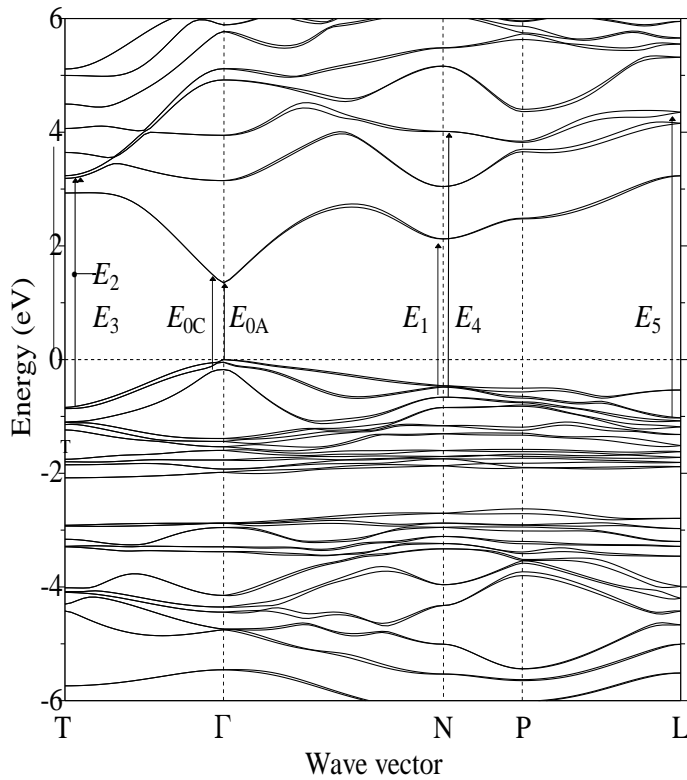
Fig. 4.12 40 K における TR 測定・解析結果

Fig. 4.12 から、測定結果と反射率スペクトルを比較すると臨界点エネルギーとしてはほぼ一致している事が分かった。各臨界点エネルギー値は SCP モデル解析結果から、低エネルギー側から 1.68、2.70、4.08、4.32、4.70、5.50 eV だと分かった。

次節で述べるが、バンド図と臨界点エネルギーを比較し、臨界点エネルギーを低エネルギー側から E_{0C} 、 $E_1 \sim E_5$ と置いた。また、 E_{0A} は、光吸収測定のパンドギャップエネルギーを使用した。

4.4.2 バンド図と TR 測定結果の比較

バンド図は、WIEN2k により計算されたものを用いた。WIEN2k は、密度汎関数法(DFT) による固体の電子計算プログラムである。ポテンシャル球状に球対称近似等を使用せず線形化された拡張平面波法に局在軌道を拡張した APW+lo 法を採用しており、高密度なバンド計算が可能である。DFT 計算において、局所密度近似(LDA)、または一般化された密度勾配近似(GGA)を使用する事も可能であり、相対論効果を考慮した全電子計算も可能である。(10)、(11)、(12)



E_{0C} (eV)	~1.665
E_1 (eV)	~2.697
E_2 (eV)	~4.073
E_3 (eV)	~4.326
E_4 (eV)	~4.701
E_5 (eV)	~5.369

Table 4.9 バンド図から求めた
各臨界点エネルギー

Fig. 4.13 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ のバンド図

Fig. 4.13 は、ケステライト構造で、過去に先輩が WIEN2k の第一バンド計算を用いて計算したものを用いている。⁽⁹⁾ 計算結果は、実際のバンドギャップエネルギーと大きくずれるため、伝導帯の最下バンドと禁制帯の最上バンドの差を 4.2.1 節で述べた光吸収測定 of 40 K で求めたバンドギャップエネルギー($E_g \sim 1.36$ eV)を E_{0A} として、伝導帯のバンドを全てシフトさせた。また、Table 4.9 にバンド図から求めた各臨界点エネルギーを示す。

Fig. 4.12 とバンド図を比較すると、SCP モデル解析から得られた各臨界点エネルギーと一致しており、解析結果は解析結果は妥当である事が分かる。

4.4.3 温度変化による TR 測定結果と考察

TR 測定の温度変化を観測するために、クライオスタットを用いて測定温度 40~300 K の範囲を 10 K 刻みで測定した。また、全ての温度に対して SCP モデル解析を行い、各臨界点エネルギーを光吸収測定と同様に Pässler の式を用いてフィッティングを行った。

Fig. 4.14 に TR 測定の温度変化、Fig. 4.15 に TR 測定結果の温度依存特性、Table 4.10 にフィッティングに用いた各パラメータを示す。また、測定条件は Table 4.8 と同様である。

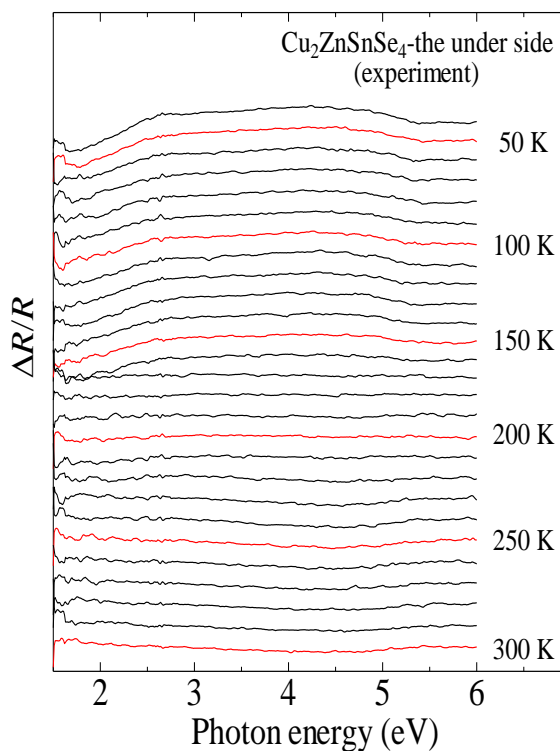


Fig. 4.14 TR 測定の温度変化

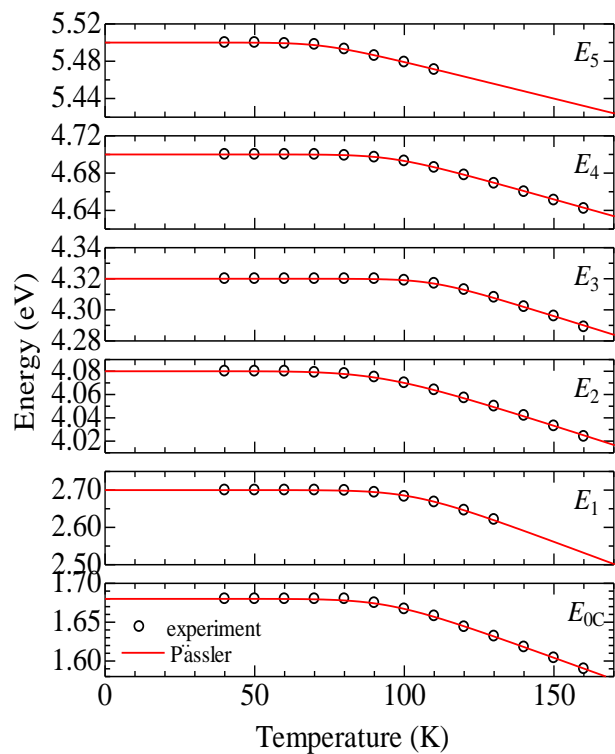


Fig. 4.15 TR 測定結果の温度依存特性

	$E_g(0)$ (eV)	α_p (10^{-4} eV/K)	Θ_p (K)	p
E_{0C}	1.68	14	192	10.0
E_1	2.70	30	208	11.0
E_2	4.08	8.3	188	8.0
E_3	4.32	6.0	220	15.0
E_4	4.70	9.0	193	12.0
E_5	5.50	7.9	148	10.0

Table 4.10 Pässler の式の理論フィットに用いた各パラメータ

Fig. 4.14、15 から、全ての臨界点エネルギーは Pässler の式と一致しており、ピーク位置は若干ではあるが低エネルギー側にシフトしていることが分かった。また、ピーク強度も徐々に小さくなり、~170 K 付近では観測出来なくなった。

Table 4.11~16 に温度変化における各臨界点エネルギー E_{0c} 、 $E_1 \sim E_5$ の SCP モデル解析の各パラメータを示す。

E_{0c}							
T (K)	E_g (eV)	A	Γ (eV)	ϕ (deg)	n	$(\partial E_g / \partial T) \Delta T$ (eV)	$(\partial \Gamma / \partial T) \Delta T$ (eV)
40	1.68	18	0.70	30	-1	-1	0
50	1.68	16	0.70	30	-1	-1	0
60	1.68	10	0.70	20	-1	-1	0
70	1.68	10	0.70	30	-1	-1	0
80	1.68	8.0	0.70	10	-1	-1	0
90	1.675	8.0	0.65	10	-1	-1	0
100	1.667	8.0	0.65	10	-1	-1	0
110	1.658	9.5	0.65	10	-1	-1	0
120	1.644	9.8	0.65	10	-1	-1	0
130	1.632	10	0.65	10	-1	-1	0
140	1.618	4.0	0.40	350	-1	-1	0
150	1.604	3.0	0.40	350	-1	-1	0
160	1.59	2.0	0.40	0	-1	-1	0

Table 4.11 温度変化における各臨界点エネルギー E_{0c} の SCP モデル解析の各パラメータ

E_1							
T (K)	E_g (eV)	A	Γ (eV)	ϕ (deg)	n	$(\partial E_g/\partial T)\Delta T$ (eV)	$(\partial \Gamma/\partial T)\Delta T$ (eV)
40	2.700	0.30	0.28	260	-1	-1	0
50	2.700	0.25	0.28	260	-1	-1	0
60	2.700	1.60	0.50	260	-1	-1	0
70	2.700	1.40	0.50	260	-1	-1	0
80	2.699	1.60	0.50	260	-1	-1	0
90	2.694	1.00	0.50	260	-1	-1	0
100	2.683	1.30	0.50	260	-1	-1	0
110	2.668	1.20	0.50	260	-1	-1	0
120	2.646	2.50	0.60	260	-1	-1	0
130	2.621	1.50	0.60	260	-1	-1	0

Table 4.12 温度変化における各臨界点エネルギー E_1 の SCP モデル解析の各パラメータ

E_2							
T (K)	E_g (eV)	A	Γ (eV)	ϕ (deg)	n	$(\partial E_g/\partial T)\Delta T$ (eV)	$(\partial \Gamma/\partial T)\Delta T$ (eV)
40	4.080	28.5	1.1	300	-1	-1	0
50	4.080	29.0	1.1	300	-1	-1	0
60	4.080	32.0	1.1	300	-1	-1	0
70	4.079	34.0	1.1	300	-1	-1	0
80	4.078	39.0	1.1	305	-1	-1	0
90	4.075	36.0	1.1	310	-1	-1	0
100	4.070	36.5	1.1	310	-1	-1	0
110	4.064	37.0	1.1	310	-1	-1	0
120	4.057	34.5	1.1	310	-1	-1	0
130	4.050	38.0	1.1	310	-1	-1	0
140	4.042	47.0	1.2	310	-1	-1	0
150	4.033	55.0	1.3	310	-1	-1	0
160	4.024	62.0	1.3	310	-1	-1	0

Table 4.13 温度変化における各臨界点エネルギー E_2 の SCP モデル解析の各パラメータ

E_3							
T (K)	E_g (eV)	A	Γ (eV)	ϕ (deg)	n	$(\partial E_g/\partial T)\Delta T$ (eV)	$(\partial \Gamma/\partial T)\Delta T$ (eV)
40	4.320	3.7	0.55	270	-1	-1	0
50	4.320	3.7	0.55	270	-1	-1	0
60	4.320	3.7	0.55	270	-1	-1	0
70	4.320	4.5	0.55	270	-1	-1	0
80	4.320	4.8	0.55	260	-1	-1	0
90	4.320	6.2	0.60	260	-1	-1	0
100	4.319	6.3	0.60	260	-1	-1	0
110	4.317	7.1	0.60	260	-1	-1	0
120	4.313	5.8	0.60	260	-1	-1	0
130	4.308	5.7	0.60	260	-1	-1	0
140	4.302	5.1	0.60	260	-1	-1	0
150	4.296	5.2	0.60	260	-1	-1	0
160	4.289	8.0	0.60	260	-1	-1	0

Table 4.14 温度変化における各臨界点エネルギー E_3 の SCP モデル解析の各パラメータ

E_4							
T (K)	E_g (eV)	A	Γ (eV)	ϕ (deg)	n	$(\partial E_g/\partial T)\Delta T$ (eV)	$(\partial \Gamma/\partial T)\Delta T$ (eV)
40	4.700	8.8	0.70	232	-1	-1	0
50	4.700	9.0	0.70	232	-1	-1	0
60	4.700	10.0	0.70	232	-1	-1	0
70	4.700	12.0	0.70	220	-1	-1	0
80	4.699	14.0	0.75	214	-1	-1	0
90	4.697	13.5	0.75	214	-1	-1	0
100	4.693	13.5	0.75	214	-1	-1	0
110	4.686	13.0	0.75	214	-1	-1	0
120	4.678	10.0	0.75	220	-1	-1	0
130	4.669	11.5	0.75	225	-1	-1	0
140	4.660	12.0	0.75	225	-1	-1	0
150	4.651	12.5	0.75	220	-1	-1	0
160	4.642	15.0	0.75	200	-1	-1	0

Table 4.15 温度変化における各臨界点エネルギー E_4 の SCP モデル解析の各パラメータ

E_5							
T (K)	E_g (eV)	A	Γ (eV)	ϕ (deg)	n	$(\partial E_g/\partial T)\Delta T$ (eV)	$(\partial \Gamma/\partial T)\Delta T$ (eV)
40	5.500	2.2	0.55	200	-1	-1	0
50	5.500	2.5	0.55	210	-1	-1	0
60	5.499	3.0	0.55	220	-1	-1	0
70	5.498	3.2	0.55	210	-1	-1	0
80	5.493	2.6	0.55	200	-1	-1	0
90	5.488	2.6	0.55	210	-1	-1	0
100	5.479	2.6	0.55	210	-1	-1	0
110	5.471	2.3	0.55	210	-1	-1	0

Table 4.16 温度変化における各臨界点エネルギー E_5 の SCP モデル解析の各パラメータ

参考文献

- (1) H. Matushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, *J. Cryst. Growth*. **208**, 416 (2000).
- (2) 南波 徹：修士論文 ‘ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 半導体結晶の育成と光学特性及びバンド構造の評価’, 群馬大学大学院 (2012).
- (3) 中村 哲士：博士論文 ‘第一原理計算による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系太陽電池材料に関する研究’, 龍谷大学大学院 (2013).
- (4) R. Pässler, *Phy. Status Solidi B* **200**, 155 (1997).
- (5) R. Pässler, *Phy. Status Solidi B* **216**, 975 (1999).
- (6) F. Luckert, D. I. Hamilton, M. V. Yakushev, N.S.Beattie, G. Zoppi, M. Moynihan, I. Forbes, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, M. Grossberg, J. Krustok, and R. W. Martin, *Appl. Phy. Lett.* **99**, 062104 (2011).
- (7) G. Rey, A. Redinger, J. Sendler, T. P. Weiss, M. Thevenin, M. Guennou, B. El Adib, and S. Siebentritt, *Appl. Phy. Lett.* **105**, 112106 (2014).
- (8) M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, and M. Altosaar, *Thin Solid Films* **517**, 2489-2492 (2009).
- (9) S. Ozaki and T. Namba, *Phys. Status Solidi C* **9**, 2403-2406 (2012).
- (10) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz: WIEN2k, an Augmented Plane Wavv-Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, TU Wien, Austria, 2001 , ISBN 3-9501031-1-2.
- (11) Affinity Science, <http://www.affinity-science.com/wien2k/index.html>.
- (12) 堀越 義道：修士論文 ‘ AgInS_2 結晶の育成と光学的評価’, 群馬大学大学院 (2013).

第5章 結論

本研究では、I₂-II-IV-VI₄族の四元化合物半導体である Cu₂ZnSnSe₄ 半導体結晶を前段階に攪拌を行い、その後垂直ブリッジマン法により育成し、光吸収測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、サーモリフレクタンス(TR)測定による光学測定により、光学的評価を行い、基礎物性を明らかにすることを目的とした。

XRD 測定では、その他の結晶の混在は確認出来ず、Cu₂ZnSnSe₄ の PDF データとよく一致していたことから、作製した試料は Cu₂ZnSnSe₄ であることを確認した。また、試料の上端部と下端部の回折ピークの位置が一致していたことから Cu₂ZnSnSe₄ 結晶を均一に作製する事が出来た。しかし、試料の色や回折ピークの強度に違いがあった。この原因は、結晶成長の途中で石英アンブルが落下したため、結晶性や結晶構造に違いが生じたためだと考えている。

光吸収測定では、透過率の測定から光吸収係数 α^2 を求め、プロットした。その結果から、Cu₂ZnSnSe₄ は直接遷移型半導体であり、バンドギャップエネルギー: $E_g \sim 1.36$ eV を求めた。近年の報告では 0.95~1.10 eV という報告も存在するが、本研究で作製した試料は ~ 1.36 eV と近年の報告より大きい値であった。この原因は、ケステライト構造の Cu site は、2a site と 2c site の 2 種類が存在するので、Cu-Se の結合も 2 種類存在し、これにより結晶構造に僅かな違いが生じ、 E_g の値にも影響が生じたためだと考えている。また、バンドギャップエネルギーの温度依存特性は、温度が上昇するとともに低エネルギー側にシフトする事が分かった。

PL 測定では、0.8~1.4 eV にブロードなピークを観測し、4 つのピークで構成されていることが分かった。また、光吸収測定で得られたバンドギャップエネルギーよりも低エネルギー側に位置していることから、バンド端発光ではない事が分かる。11 K 時の各エネルギー値を低エネルギー側から I₁~I₄ と置いた。解析結果より、I₁=0.878 eV、I₂=0.938 eV、I₃=1.027 eV、I₄=1.146 eV と分かった。また、測定結果と過去の報告例のエネルギー値は一致しなかったが、バンドギャップエネルギーよりも低エネルギー側にあることから、観測された発光は DAP 発光であると考えている。DAP 発光は励起強度依存性があるので、PL 測定のレーザー強度依存測定を行うことが発光起因を正確に求めるためには必要であった。温度依存特性は、温度が上昇するとともにピーク位置は、低エネルギー側にシフトし、ピーク強度も徐々に小さくなり、 ~ 250 K 付近では観測出来なくなった。

TR 測定では、測定結果と反射率スペクトルを比較すると臨界点エネルギーとしてほぼ一致している事が分かった。各臨界点エネルギー値は SCP モデル解析結果とバンド図から、低エネルギー側から $E_{0C} \sim 1.68$ eV、 $E_1 \sim 2.70$ eV、 $E_2 \sim 4.08$ eV、 $E_3 \sim 4.32$ eV、 $E_4 \sim 4.70$ eV、 $E_5 \sim 5.50$ eV だと分かった。温度依存特性は、ピーク位置は低エネルギー側にシフトし、ピーク強度も徐々に小さくなり、 ~ 170 K 付近では観測出来なくなった。

謝辞

本研究は、数多くの方々のご支援、ご協力のもとに行う事が出来たことをここに記し、心から感謝を致します。

尾崎 俊二准教授には、本研究を進めるにあたり、常日頃から懇切丁寧にご指導、ご教授をして頂き、深く感謝致します。

野口克也技術職員には、実験装置に関する知識、使い方などを丁寧に教えて頂き、深く感謝致します。

修士学位論文の主査をして頂いた花泉 修教授に深く感謝いたします。

実験器具、薬品など様々な面でご指導くださり、また副査をして下さった伊藤 和男准教授に深く感謝いたします。

堀越 義道先輩、小野寺 翼先輩、保科 慧治先輩には、研究における様々な知識や実験装置の使い方等様々なことを丁寧に教えて頂き、深く感謝致します。

尾崎研究室の方々には、日頃の学生生活を楽しくして頂き、深く感謝致します。

最後に、両親、親族、友人の方々のご支援を深く感謝致します。